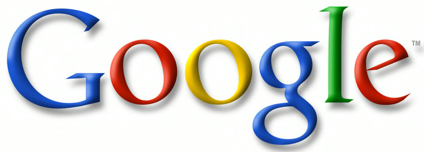
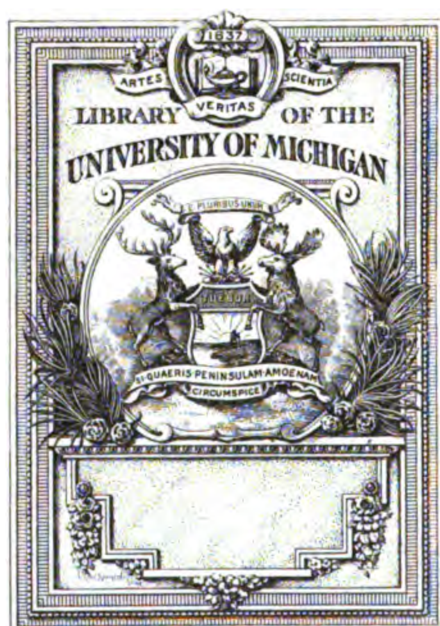



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1876.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1878.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

C. Boettinger, C. Hell, H. Klinger, A. Laubenheimer,
E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski,
G. Schultz, Zd. H. Skraup, W. Weyl,
K. Zöppritz

herausgegeben von

F. Fittica.

Für 1876.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1878.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden:

die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Laubenheimer;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Naumann (Krystallkunde, allgemeine theoretisch-chemische und thermisch-chemische Untersuchungen) und Prof. Zöppritz (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Fittica (Cyanverbindungen, Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe; aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate), Dr. Schultz (aromatische Alkohole und Phenole), Dr. Salkowski (Aldehyde, Ketone, Chinone; Säuren), Dr. Klinger (organische Stickstoff-, Phosphor- und Arsenverbindungen),

Dr. Skraup (Alkaloïde, Kohlehydrate), Prof. Ludwig (Eiweifskörper, Pflanzenchemie, Thierchemie), Dr. Skraup (Gährung und Fermente);

die analytische Chemie von Dr. Boettinger;

die technische Chemie von Dr. Weyl;

die Mineralogie und chemische Geologie von Prof. Nies.

F. Fittica.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde:

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen:

Thermisch-chemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Magnetisch-chemische Untersuchungen:

Optisch-chemische Untersuchungen:

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:

Allgemeines:

Metalloïde:

Organische Chemie.

Allgemeines:

Cyanverbindungen:

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe:

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate:

Aromatische Alkohole:

Phenole:

Organometallverbindungen:

Säuren der Fettreihe:

Aromatische Sulfosäuren:

Amine der Fettreihe:

Aromatische Amine:

Diazo- und Azoverbindungen:

Harnsäure und Verwandtes:

Amide sonstiger Säuren:

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen:

Alkaloïde:

Glycoside:

Eiweiſskörper:

Pflanzenchemie:

Thierchemie:

Gährung und Fäulnifs:

Analytische Chemie.

Allgemeines:

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen:

Technische Chemie.

Thonwaren, Glas:

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection:

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle:

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle:

Mineralogie.

Fluoride, Chloride, Jodide, Bromide, Oxychloride, Organoïde:

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel:

Chemische Geologie.

Metamorphismus:

Jüngere Eruptivgesteine:

Laven:

Sedimentgesteine:



Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Am. Chemist bedeutet : The American Chemist, edited by Chas. F. Chandler und W. H. Chandler. — New-York.

Anal. bedeutet : The Analyst, including the proceedings of the „society of public analysts“. — London.

Ann. Chem. Pharm. „ Liebig's Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. Chem. „ Liebig's Annalen der Chemie, herausgegeben von F. Wöhler, H. Kopp, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Erlenmeyer, J. Volhard. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. chim. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences à Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, redigirt von E. Reichardt. — Halle a. S.

Berg. Hütt. Ztg. „ Berg- und Hüttenmännische Zeitung, red. von Br. Kerl und Fr. Wimmer. — Leipzig.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Deutsch. ch. Ges. Ber. bedeutet : Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le procés-verbal des séances, les mémoires présentés à la société et l'analyse des travaux de chimie pure et appliquée; par MM. J. Bouis, P. T. Clève, G. Daremberg, Ph. de Clermont, P. P. Dehérain, Ch. Friedel, Ch. Girard, A. Henninger, F. de Lalande, F. Le Blanc, A. Riche, G. Salet, P. Schutzenberger, G. Vogt, E. Willm, A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. bedeutet : Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler, später von J. Zeman u. F. Fischer. — Augsburg.

Gazz. chim. ital. „ Gazzetta chimica italiana. — Palermo.

Jahrb. geol. Reichsanst. bedeutet : Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet : Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet : Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für praktische Chemie, herausgegeben von H. Kolbe. — Leipzig.

Lond. geol. soc. Q. J. bedeutet : The Quarterly Journal of the Geological Society. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Min. Mitth. bedeutet : Mineralogische Mittheilungen von G. Tschermak. — Wien.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles, nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N. Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, W. Thomson and W. Francis. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Leipzig.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Peltz.

Sill. Am. J. bedeutet: The American Journal of Science and Arts; J. D. Dana and B. Silliman. — Newhaven.

Verh. geol. Reichsanst. bedeutet: Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt. — Wien.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahrsschr. für praktische Pharmacie; herausgegeben von G. C. Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet: Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. anal. Chem. bedeutet: Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitschr. geol. Ges. „ Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft. — Berlin.

Weitere Abkürzungen entsprechen den obigen oder den ausführlichen Titeln so nahe, dafs von einer erschöpfenden Verzeichnung hier abgesehen werden darf.

Corresp.	bedeutet	Correspondenz
corr.	„	corrigirt
red.	„	reducirt
Gew.	„	Gewicht
Thl.	„	Theil
spec.	„	specifisch.

In diesem Jahresbericht bedeuten die Symbole der Elemente die nachverzeichneten *Atomgewichte* :

Aluminium	Al=27·4	Jod	J=127	Sauerstoff	O=16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	S=32
Arsen	As=75	Kobalt	Co=59	Selen	Se=79
Baryum	Ba=137	Kohlenstoff	C=12	Silber	Ag=108
Beryllium	Be=9·2 [1])	Kupfer	Cu=63·4	Silicium	Si=28
Blei	Pb=207	Lanthan	La=92·5	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	Sr=87·6
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=24	Tantal	Ta=182
Cadmium	Cd=112	Mangan	Mn=55	Tellur	Te=128
Calcium	Ca=40	Molybdän	Mo=96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	Th=231
Cerium	Ce=92	Nickel	Ni=59	Titan	Ti=50
Chlor	Cl=35·5	Niobium	Nb=94 [3])	Uran	U=240
Chrom	Cr=52	Osmium	Os=200	Vanadium	V=51·3 [4])
Didym	Di=95	Palladium	Pd=106	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	Er=113·7	Platin	Pt=198	Wolfram	Wo=184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	Hg=200	Yttrium	Y=59·7
Gold	Au=196	Rhodium	Rh=104	Zink	Zn=65
Ilmenium	Il=105	Rubidium	Rb=85·4	Zinn	Sn=118
Indium	In=113·4 [2])	Ruthenium	Ru=104	Zirkonium	Zr=90
Iridium	Ir=198				

1) Beryllerde = BeO. — 2) Indiumoxyd = In_2O_3. — 3) Niobiumchlorid = $NbCl_5$. — 4) Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Die **abgekürzten Bezeichnungen der Maafse und Gewichte** folgen der Aufstellung der kaiserlichen Eichungscommission. Dieselben „sollen möglichst geeignet sein, ein Gemeingut der Literaturen aller derjenigen Nationen zu werden, welche das metrische System anwenden". (Sie unterscheiden sich von den kurz vorher von Friedrich Vieweg und Sohn ausgegangenen Vorschlägen durch die Vermeidung grofser Buchstaben.)

Längenmaafse:

Kilometer	km
Dekameter	dkm
Meter	m
Decimeter	dcm
Centimeter	cm
Millimeter	mm.

Flächenmaafse:

Hektar	ha
Quadratdekameter oder Ar	a
Quadratmeter	qm
Quadratdecimeter	qdcm
Quadratcentimeter	qcm
Quadratmillimeter	qmm.

Körpermaafse:

Kubikmeter	cbm
Hektoliter	hl
Kubikdecimeter oder *Liter*	l
Kubikcentimeter	cbcm
Kubikmillimeter	cbmm.

Gewichte:

Kilogramm	kg
Dekagramm	dkg
Gramm	g
Decigramm	dcg
Centigramm	cg
Milligramm	mg.

Sonstige Maafseinheiten:

Meterkilogramm	mkg
Atmosphäre	atm
Calorie oder Wärmeeinheit	cal
Procent	Proc.
Promille	Prom.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallkunde.

Websky (1) giebt eine anderweitige Ableitung und Formulirung der **Miller**'schen (2) Relation der Winkel zwischen vier *Krystallflächen* in einer Zone und die der Winkel zwischen vier Kanten in einer Zone, welche durchsichtiger sei und zur Verwerthung des Gesetzes den nach der Methode von **Weiſs** und **Naumann** arbeitenden Krystallographen bequemer sein werde.

Durch Betrachtungen über das *Krystallsystem* mehrerer Substanzen von optischen Anomalien sucht Er. **Mallard** (3) am Amphigen, Analcim, Boracit, Senarmontit und Valentinit, Apophyllit, Idokras und Phosgenit den Satz zu begründen, daſs die nämliche Substanz nur ein einziges Krystallnetz bilden, oder, in der Sprache **Hauy**'s, nur eine einzige primitive Form besitzen könne.

Ch. **Brame** (4) hat den Einfluſs benachbarter Massen auf die Abänderung der Gestalt und Anordnung sich bildender Krystalle untersucht.

(1) Berl. Acad. Ber. 1876, 4 bis 21. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1. — (3) Compt. rend. 82, 1068, 1164. — (4) Compt. rend. 82, 1321.

L. Pfaundler (1) stellt eine Mittheilung über das *Wachsen und Abnehmen der Krystalle* in ihrer eigenen Lösung und in der Lösung isomorpher Salze den letzten dieſsbezüglichen Behauptungen von Lecoq de Boisbaudran (2) entgegen. Er giebt zu, daſs kein Experiment bisher den Transport bei constanter Temperatur der Lösung sicher beweise, glaubt aber auch, daſs kein Experiment dagegen spreche. Er hält den von Ihm (3) nachgewiesenen Transport des Eises in Wasser von 0° für genügenden Grund, ein analoges Verhältniſs bei einem Krystall in seiner gesättigten Lösnng als wahrscheinlich anzunehmen (4).

P. Groth (5) hat *symmetrische Verwachsungen circularpolarisirender Krystalle*, nämlich des *chlors. Natriums*, des *Quarzes* und des *überjods. Natriums* beschrieben. Solche ihrer Ausbildung nach symmetrische Zwillinge kannte man bisher am Quarz nach G. Rose (6) und nach den Untersuchungen von Groth (7) und ferner am unterschwefels. Blei nach Brezina (8).

C. Bodewig (9) hat die Krystallformen und das physikalische Verhalten der zwei *dimorphen* Modificationen des *Paratolylphenylketons* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\text{-}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right.$ beschrieben. Die hexagonale Modification schmilzt bei 55° und bietet ein ausgezeichnetes Beispiel der Hemimorphie, verbunden mit Pyroëlektricität; die monosymmetrische schmilzt bei 59 bis 60° und zeigt starke Dispersion der optischen Axen, welche für verschiedene Farben in verschiedenen Ebenen liegen. Wird nach Zincke (10) die Substanz der ersteren Krystalle geschmolzen und mit einem Krystall der zweiten Modification berührt, so erstarrt sie sofort und besitzt nun den Schmelzpunkt von 59 bis 60°; dagegen erfährt das bei letzterer Temperatur schmelzende Keton, in flüssigem Zustand mit einem Krystall der bei 55° schmelzenden Modifi-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 707 bis 712. — (2) Jahresber. f. 1875, 2. — (3) Jahresber. f. 1869, 59. — (4) Vgl. auch diesen Bericht S. 29. — (5) Pogg. Ann. **158**, 214 bis 224. — (6) Berl. Acad. Ber. 1846, 40, Fig. 50. — (7) Pogg. Ann. **127**, 433. — (8) Wien. Acad. Ber. (1. Abth.) **64**, Oct. — (9) Pogg. Ann. **158**, 232 bis 239. — (10) Pogg. Ann. **158**, 235.

cation zusammengebracht, keine Umwandlung, sondern behält seinen Schmelzpunkt 59 bis 60° constant bei.

L. Sohncke (1) führt die Verschiedenheit der Leydolt'schen (2) und der Exner'schen (3) Beobachtungen von *Aetzfiguren an Steinsalzwürfeln* darauf zurück, dafs bei dem Exner'schen Verfahren der Aufspritzung eines Wasserstrahls die Ausbildung scharfer und regelmäfsiger Figuren durch die viel zu heftig erfolgende Auflösung des Salzes verhindert wird. Er selbst wandte fast gesättigte Salzlösung an. Die beobachteten Aetzfiguren wurden von Flächen gebildet, angehörig Pyramidenwürfeln, die zwar sämmtlich ziemlich flach, aber doch von sehr verschiedener Neigung zu sein scheinen, enthalten zwischen den Extremen (a : 5·7 a : ∞ a) und (a : 11·5 a : ∞ a). Wahrscheinlich können die Aetzfiguren am Steinsalz gar nicht auf einen bestimmten Pyramidenwürfel bezogen werden. — F. Exner (4) bemerkt, aus Seiner Abhandlung über die Lösungsfiguren gehe zur Genüge hervor, dafs Er dieselben für nichts weniger als identisch halte mit den Leydolt'schen Aetzfiguren und dafs aus den letzteren sich kein Schlufs ziehen lasse über die Löslichkeit in den verschiedenen Richtungen einer Krystallfläche, deren fragliche Abhängigkeit von der Spaltbarkeit oder der krystallographischen Werthigkeit der verschiedenen Richtungen Er durch die von Ihm eingehaltene Methode zu erforschen bezweckt habe.

Bezüglich der *Aetzfiguren an Metallen* haben Trève und Durassier (5) gelegentlich der Anätzung von Magneten durch Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet, dafs unter den eingehaltenen Bedingungen die gebildeten Figuren nicht zu der inneren Structur in Beziehung standen, sondern zu der äufseren Wirkung, welche die während der Einwirkung der Säuren sich

(1) Pogg. Ann. **157**, 329 bis 335. — (2) Jahresber. f. 1855, 917. — (3) Jahresber. f. 1874, 6. — (4) Pogg. Ann. **158**, 319. — (5) Compt. rend. **82**, 744.

entwickelnden Gasblasen ausübten. Weiches Eisen, Zink und Kupfer zeigten die gleichen Erscheinungen.

Allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen.

Casp. Simmen (1) stellt in einer Untersuchung „über die *Constitution der chemischen Elemente und deren Verbindungen* bei Annahme regelmäfsiger Lagerung im Raume" folgende Sätze als die wichtigsten auf, welche Seinen Ausführungen zu Grunde liegen : 1) Die Atome der Elemente sind durch regelmäfsige Lagerungen eines einfachen Stoffes aufgebaut. Das verschiedene Gewicht der Atome der Elemente beweist die Verschiedenheit in der Anzahl der enthaltenen Massentheilchen, welche alle gleich schwer sind, wie solches das Gravitationsgesetz begründet. 2) Nicht nur die Zahl der die Atome bildenden Massentheilchen, sondern die Art und Weise, die Gröfse und Form der Atome bedingen die charakteristischen Eigenschaften der Elemente. Die Elementaratome sind nicht, wie man gewöhnlich annimmt, runde Kugeln, sie haben eine bestimmte, begrenzte, regelmäfsige Form und von dieser Form sind die Erscheinungen abhängig, welche zum Begriff der Valenz geführt haben. 3) Die Kraft, welche die Atome sowohl, als die chemischen Verbindungen, die sie eingehen, zusammenhält, ist die Anziehungskraft, die nur allmählich dem Quadrat der Entfernung gemäfs abnimmt, nicht aber plötzlich auf einmal verschwindet.

Von G. F. Barker (2) liegt ein Vortrag über Molekül und Atom vor.

Berthelot (3) spricht Seine Zweifel aus in Betreff des Bestehens einer aus *einatomigen Molekülen*, welche eine intramolekulare Bewegung nicht mehr zulassen, bestehenden Materie,

(1) Basel, 1876. — (2) Am. Chemist **7**, 164 bis 174. — (3) Compt. rend. **82**, 1129, 1226; Chem. Centr. 1876, 426; Ann. chim. phys. [5] **9**, 423; Bull. soc. chim. [2] **26**, 50.

aus Anlaſs des Resultats von Kundt und Warburg (1), daſs das Molekül des Quecksilbergases in Bezug auf seine thermischen und mechanischen Eigenschaften sich genau wie ein materieller Punkt verhalte. Nach Berthelot's Meinung würde ein aus materiellen Punkten, d. h. aus Atomen, die einer intramolekularen Bewegung unfähig sind, bestehendes Gas ganz exceptionelle Eigenschaften besitzen.

G. Ekman und O. Pettersson (2) haben das *Atomgewicht des Selens* bestimmt zu 79·08, aus fünf Analysen der selenigen Säure.

Klingel (3) hatte gezeigt, daſs das Product aus dem halben *Molekulargewicht* und der Constanten R der Mariotte-Gay-Lussac'schen Formel gleich dem *mechanischen Wärmeäquivalent* sei. R. L. Bauer (4) und J. Thomsen (5) haben aber darauf aufmerksam gemacht, daſs diese Beziehung keine wesentliche sei, sondern auf dem zufälligen Umstande beruhe, daſs das spec. Gewicht des Wasserstoffs 0·0692 nahezu durch die gleiche Zahl ausgedrückt wird wie der Unterschied der beiden specifischen Wärmen der Luft, derjenigen bei constantem Druck und derjenigen bei constantem Volum, 0·0699.

H. Wurtz (6) sucht in einer ersten Abhandlung über *geometrische Chemie* die relativen Durchmesser der chemischen Moleküle in festen und flüssigen Körpern zu erweisen und zunächst den Grund zu legen zu einer wirklich geometrischen und dynamischen Wissenschaft der Chemie.

De Saint-Venant (7) ist bezüglich der *atomistischen Constitution der Körper* der Ansicht, daſs eine continuirliche Ausdehnung weder den Körpern noch den sie zusammensetzenden Atomen zugeschrieben werden dürfe und daſs man die Atome betrachten müsse als materielle Punkte, welche, mit Ausnahme der Ausdehnung, alle an den sichtbaren und fühlbaren Körpern beobachteten Eigenschaften besitzen.

(1) Jahresber. f. 1875, 53. — (2) „Ueber das Atomgewicht des Selens", 1876, 1 bis 22 (als Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.). — (3) Pogg. Ann. 158, 160. — (4) Pogg. Ann. 158, 612. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1355. — (6) Am. Chemist 6, 321 bis 346, 440. — (7) Compt. rend. 82, 1223.

A. Horstmann (1) macht eine kurze und J. Janovsky (2) ausführlichere Bemerkungen zur *Valenz der Elemente*. Letzterer ist der Meinung, dafs der Gegenstand durch Alex. Naumann (3) und durch Loth. Meyer (4) genügend erschöpft worden sei, und dafs der Streit um constante und variable Valenz in den meisten Fällen als leerer Wortstreit aufgefafst werden könne. Derselbe hebt aber schliefslich hervor, dafs es jedoch nur so lange gleichgültig sei, welcher Auffassung man den Vorzug gebe, als die Chemie in der Aufzählung der in ihr Gebiet fallenden Thatsachen bestehe. Sei die Aufgabe der theoretischen Chemie aber die systematische Erklärung durch allgemeine mechanische Grundsätze, dann werde die Annahme der constanten Valenz eine nothwendige.

E. Bourgoin (5) findet es zweifelhaft, dafs die (als wechselnd angenommene) *Werthigkeit* der Elemente als ein Princip der Classification gelten könne, was dagegen bei dem relativen Werth der Moleküle der Fall sei, indem der auf mögliche entsprechende Substitutionen sich gründende Begriff der Atomigkeit von Säuren, von Alkoholen u. s. w. frei von jedem Einwurfe sei. — Hieran knüpft sich eine Discussion zwischen Le Bel (6) und Bourgoin (7).

V. Meyer (8) hat Bemerkungen zur *Valenz und Verbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs* veröffentlicht.

E. Purgotti (9) hat eine Schrift veröffentlicht „Su i *rapporti molecolari* in senso chimico e sulla constituzione dei sali acidi, considerationi occasionate dallo studio dell' azione dell' anidride solforosa sul cloruro mercurico". Die sauren Salze

(1) Deutch. ch. Ges. Ber. 1876, 127. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 696. — (3) Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie Bd. I, Abth. 1 : Allgemeine u. physikalische Chemie von Alex. Naumann 1878, S. 71 bis 81 u. S. 204. — (4) Die modernen Theorien der Chemie von Lothar Meyer, 3. Aufl. 1876, S. 244 ff. — (5) Bull. soc. chim. [2] **25**, 445; Chem. Centr. 1876, 440; Chem. News **34**, 46. — (6) Bull. soc. chim. [2] **25**, 540; **26**, 114. — (7) Bull. soc. chim. [2] **26**, 61, 245. — (8) Ann. Chem. **180**, 192 bis 206. — (9) Milano, 1876.

werden als *Molekülverbindungen* von neutralem Salz und Säure aufgefaſst.

F. Flawitzky (1) theilt mit Bezug auf die Abhandlung von H. Schiff (2) eine Tabelle der Zahl der *Isomeren* gesättigter einwerthiger Alkohole mit, welche Er (3) schon früher berechnet habe.

M. P. Muir (4) versucht zu zeigen, daſs die *Isomerie*, indem sie auf Unterschiede in der Energie der isomeren Körper hinweist, nicht unvereinbar ist mit der allgemein angenommenen Anschauung, wonach isomere Moleküle eine verschiedene Atomstructur besitzen.

Aug. Laubenheimer (5) giebt gelegentlich der Besprechung der verschiedenen Modificationen von Nitrometachlornitrobenzol (6) und von Metachlornitrobenzol (7) folgende Theorie der *physikalischen Isomerie.* Nimmt man mit Alex. Naumann (8) an, daſs feste Körper sich zusammensetzen aus Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, daſs also feste Körper aus Krystallmolekülen bestehen, welche als die kleinsten noch als *Ganzes* Wärmebewegung annehmenden Molekülcomplexe zu definiren sind, so wird man bezüglich der physikalisch isomeren Körper zu der Vorstellung geführt, daſs das Krystallmolekül der stabilen Modification aus der gröſseren, das der labilen aus der kleineren Zahl chemischer Grundmoleküle sich zusammensetzt. Dieſs würde erklären, warum der Schmelzpunkt der labilen Modification stets niedriger liegt als der der stabilen; denn wenn die Krystallmoleküle der letzteren eine gröſsere Masse besitzen, als die der ersteren, so ist zur Ueberwindung der hierdurch bedingten gröſseren Anziehung eine stärkere Wärmebewegung, d. i. eine höhere Temperatur erforderlich. Es

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 267. — (2) Jahresber. f. 1875, 9. — (3) J. Russ. chem. Ges. 1871, 160. — (4) Phil. Mag. [5] 2, 161 bis 172. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 766; Sill. Am. J. [3] 12, 214. — (6) Dieser Bericht bei Benzolderivaten. — (7) Daselbst. — (8) „Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen“ 1872, S. 58; auch Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie 6. Aufl. I, 1, S. 293.

erklärt sich ferner, warum die labilen Modificationen sich bei starkem Erhitzen der Substanz bilden. Diese Thatsache wurde von Zincke am Benzophenon, von Tollens an der β-Dibrompropionsäure nachgewiesen. Nach den Vorstellungen der mechanischen Wärmetheorie drückt die mittelst des Thermometers gemessene Temperatur nur den mittleren Wärmebewegungszustand der Moleküle aus; es sind aber stets solche Moleküle vorhanden, deren Geschwindigkeit einer höheren Temperatur, und solche, deren Geschwindigkeit einer niederen Temperatur entspricht. Wird die stabile Modification nur eben bei Schmelzpunktstemperatur geschmolzen, so werden in der Flüssigkeit noch einige der Krystallmoleküle vorhanden sein, welche den festen Körper zusammensetzen, gerade so wie auch im Salmiakdampf bei niederer Temperatur noch Moleküle NH_4Cl vorhanden sind. Beim Erkalten der Schmelze veranlassen dann diese unveränderten Krystallmoleküle eine Krystallisation der stabilen Modification. Wird dagegen die Substanz genügend hoch erhitzt, so werden sich diese Krystallmoleküle vollkommen in kleinere Bruchstücke dissociiren und ist dann bei nachherigem Erkalten Gelegenheit zur Bildung der labilen Modification gegeben. Die Thatsache, dafs die labilen Modificationen sich namentlich leicht bei Anwesenheit eines fremden Körpers bilden, erklärt sich dadurch, dafs der fremde Körper dem Zustandekommen complicirterer Krystallmoleküle entgegenwirkt.

Auch J. A. Roorda Smit (1) glaubt die verschiedenen *Isomerien*, *Allotropien* u. s. w. insbesondere unorganischer Verbindungen, welche man bis jetzt noch nicht erklärt hat, nicht sowohl auf die eigentliche chemische Constitution, sondern vielmehr auf die noch unbekannte wahre Molekulargröfse (2) und die dadurch bedingte Constitution zurückführen zu müssen.

(1) Arch. néerland. 10, 455 bis 469. — (2) Vgl. die näheren Erörterungen über die Molekulargröfse fester Körper von Alex. Naumann, in Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie 6. Aufl. I, 1, S. 293 bis 299, oder in Alex. Naumann's „Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen", Heidelberg 1872, S. 53 bis 60.

Derselbe hält es für wahrscheinlich, daſs die Anziehung in Doppelsalzen wesentlich von der gegenseitigen Affinität der Metallatome abhänge, welche überhaupt sehr innig sei.

B. C. Brodie (1) hat den Inhalt einer Abhandlung mitgetheilt, welche den Titel führt „The Calculus of Chemical Operations. — Part. II. On the Analysis of Chemical Events.“ Für das Verständniſs derselben ist wohl die Kenntniſs der eigenthümlichen chemischen Theorie Brodie's (2) eine unerläſsliche Vorbedingung.

E. J. Mills (3) giebt Betrachtungen über die ersten *Grundsätze der Chemie*, indem Er die Bewegung als Hauptgrundlage betont gegenüber der üblichen Bevorzugung der Materie. — M. M. P. Muir (4) erkennt zwar an, daſs die jetzigen symbolischen Darstellungen die dynamischen Gesetze, welche die chemischen Umwandlungen beherrschen, nicht genügend zum Ausdruck bringen, glaubt aber, daſs ein besseres System chemischer Zeichensprache nicht in einem fundamentalen Gegensatz zu der seitherigen stehen würde.

H. Kommrath (5) betrachtet in einem Beitrag zur Theorie der *chemischen Verwandtschaftskraft* die meisten der bis jetzt für gesättigt angesehenen Verbindungen als ungesättigt. Das Resultat einer jeden chemischen Umsetzung sei eine Verringerung der disponiblen Verwandtschaftskraft, eine Verwandlung potentieller Kraft in actuelle. Vermittels der noch übrigen potentiellen Kraft vermögen nun die Moleküle Doppelverbindungen mit einander zu bilden, Krystallwasser zu binden, kurz alle jene Verbindungen einzugehen, welche bis jetzt als Molekularverbindungen bezeichnet wurden. Selbstverständlich sei die Intensität der actuellen Verwandtschaftskraft sowohl als auch die Gröſse der in actuelle verwandelbaren disponiblen Verwandtschaftskraft eine Function der Temperatur. Ob solche überaus weite Annahmen, welche in keinem irgend erdenkbaren Falle

(1) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 83. — (2) Jahresber. f. 1867, 29; f. 1868, 6. — (3) Phil. Mag. [5] **1**, 1 bis 16. — (4) Phil. Mag. [5] **2**, 1 bis 20. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1392.

um eine Erklärung in Verlegenheit lassen werden, geeignet sind um der „auffallenden Unklarheit unter den Chemikern" zu steuern, dieſs dürfte füglich stark bezweifelt werden.

J. Löwenthal (1) spricht in einem Aufsatz über den *Einfluſs der Polymerisation bei chemischen Verbindungen* die Ansicht aus, daſs die Elemente und ebenso die zusammengesetzten Körper ein verschiedenes Verbindungsmolekül haben und je nach der Gröſse oder Kleinheit desselben verbindbar mit einem Körper sind oder nicht. Die verschiedenen Verbindungsmoleküle für ein und denselben Körper, sowohl für die einfachen als auch für die zusammengesetzten, werden bedingt durch die Polymerisation. Derselbe führt zahlreiche Beispiele chemischen Verhaltens auf, für welches Er den, übrigens unbekannten, Zustand der Polymerisation der betreffenden Körper für bedingend hält.

E. v. Meyer (2) hat, im Anschluſs an Seine (3) früheren Beobachtungen, durch Versuche über die bei der langsamen *Oxydation des Wasserstoffs und Kohlenoxyds mittels Platins* sich äuſsernden *Affinitätswirkungen* gezeigt, daſs die Gegenwart von Kohlenoxyd in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff die Wirksamkeit des Platins abschwächt. Je stärker der Gehalt an Kohlenoxyd ist, desto langsamer gelangt der vorhandene Sauerstoff zur Thätigkeit, welcher zuerst vorwiegend das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt. Das Mengenverhältniſs der beiden Gase, welche oxydirt werden, ändert sich nicht stetig, sondern sprungweise, und zwar so, daſs die in bestimmten Zeiträumen entstandenen Mengen Wasser und Kohlensäure in einfachen molekularen Verhältnissen zu einander stehen, welches Gesetz zuerst Bunsen (4) für die sich in sehr kurzer Zeit vollziehende unvollkommene Verbrennung, Verpuffung, aufgestellt hat. Erfolgt die Einwirkung des Platins bei erhöhter Temperatur, so nimmt verhältniſsmäſsig mehr Wasserstoff als Kohlensäure an der Oxydation Theil. Doch ist diese Erhöhung der Affinität des Wasser-

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 641 bis 669. — (2) J. pr. Chem. [2] **13**, 121 bis 158. — (3) Jahresber. f. 1874, 49. — (4) Jahresber. f. 1858, 306; f. 1867, 42.

stoffs zu Sauerstoff im Verhältnifs zu derjenigen des Kohlenoxyds auch eine sprungweise, denn das Gesetz der Oxydation nach molekularen Verhältnissen erweist sich auch für höhere Temperatur giltig.

A. Potilizin (1) hat die *Verdrängung des Chlors durch Brom* aus den Chlorverbindungen von Elementen untersucht, in zugeschmolzenen Glasröhren, aus denen die Luft vorläufig ausgetrieben war und die auf einem Gasofen annähernd bis zum Schmelzpunkt des Zinks erwärmt wurden. Die Procente des durch Brom verdrängten Chlors, welche beide in Molekülverhältnissen genommen wurden, waren bei allen Elementen ein und derselben Gruppe des natürlichen Systems von Mendelejeff (2) den Atomgewichten direct proportional. So werden aus $NaCl$ = 7·16 Proc. durchschnittlich, aus KCl = 12·5 und aus $AgCl$ = 33·34 Proc. Cl durch Brom verdrängt, entsprechend den Atomgewichten genannter Metalle. Aus $CaCl_2$ sind 3·2 Proc. verdrängt worden, aus $SrCl_2$ = 6·64, aus $BaCl_2$ = 9·86, aus $HgCl_2$ = 15·16, aus $PbCl_2$ = 15·64; aus $BiCl_3$ wurden 6·12, aus $SnCl_4$ = 1·88, aus Fe_2Cl_6 = 1·0 Proc. verdrängt. Es wurden dieselben Resultate nach 2 wie nach 3 Stunden erhalten. In allen Versuchen wurde Brom vermittels des Silbersalzes so bestimmt, dafs die Menge der als Silberverbindung gefällten Haloïde für 100 angenommen wurde, weshalb die gefundenen Zahlen auf die Aequivalente bezogen werden müssen. Auf weitere an die aufgeführten Versuchswerthe sich knüpfende Betrachtungen kann nur verwiesen werden.

E. Chevreul (3) kommt auf Seine (4) Untersuchungen über *Capillaraffinität* zurück und theilt die Beobachtung mit, dafs pulverförmige Bleiglätte den Lösungen von Kalk und Baryt von diesen Basen entziehe, während Bleioxyd theilweise in Lösung gehe.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1025 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 6. — (3) Compt. rend. 82, 682. — (4) Jahresber. f. 1858, 768.

E. v. Meyer (1) theilt als Beitrag zur Theorie der *katalytischen Wirkungen des Platins* Versuche mit, wonach bei der Oxydation von *Kohlenoxyd-* und *Wasserstoff*gemischen der chemisch mit Platin, sei es im Oxydul PtO oder Oxyd PtO_2 oder Oxydhydrat $PtO(OH)_2$, gebundene Sauerstoff absolut anders wirkt, als der freie, durch metallisches Platin activ gewordene Sauerstoff. Die nachstehenden Affinitätscoëfficienten geben an, in welchem Verhältnifs die Affinitäten gleicher Moleküle Wasserstoff und Kohlenoxyd gegenüber dem Sauerstoff stehen, indem die Affinität eines Moleküls Wasserstoff als Einheit gewählt ist :

	Affinitätscoëfficient
Platin und freier Sauerstoff	7·750 (2)
Sauerstoff des Platinoxyduls	0·614
Sauerstoff des Platinoxyds	1·534.

Folgerichtig sei die Hypothese de la Rive's (3), nach welcher freier Sauerstoff erst durch vorübergehende chemische Verbindung mit Platin, durch Oxydation derselben, zur Wirksamkeit gelange, unzulässig.

J. G. Boguski (4) hat bezüglich der *Geschwindigkeit chemischer Vorgänge* bei zahlreichen Versuchen beobachtet, dafs die Menge der aus karrarischem Marmor durch Salzsäure in einem bestimmten Zeitmoment *entwickelten Kohlensäure* direct proportional ist der Concentration, welche die Säure im selben Zeitmomente hat. Die Concentration wird ausgedrückt durch die Formel $\frac{p.D}{100.M}$, worin D das spec. Gew. der Lösung von dem procentischen Gehalt p an gelöstem Körper und M das Molekulargewicht dieses Körpers bezeichnet; dieselbe ist also direct proportional der Anzahl von Molekülen des gelösten Körpers in der Volumeinheit. In Gemeinschaft mit N. Kajander fand Derselbe (5) ferner, dafs die Mengen der durch

(1) J. pr. Chem. [2] **14**, 124 bis 139. — (2) Gemäfs den in dem auf S. 10 stehenden Artikel besprochenen Versuchen. — (3) Pogg. Ann. **46**, 489. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1646 bis 1652. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1809 (Corresp.).

NO_3H, HBr und HCl in der Zeiteinheit entbundenen Kohlensäure umgekehrt proportional den Molekulargewichten dieser Säuren sind. Aus den Versuchen mit Ameisensäure und Essigsäure konnten keine Regelmäfsigkeiten abgeleitet werden, da genannte Säuren die Marmoroberfläche verändern.

Nach Versuchen von Lunge (1) über die *Verzögerung von chemischen Reactionen* durch indifferente Substanzen wird die Einwirkung von Säuren auf Metalle, wie z. B. von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Eisen oder Zink, bedeutend verlangsamt durch Beimengung von Glycerin oder Kienrufs oder Gummilösung. Am stärksten verzögernd wirkte eine Mischung von Glycerin mit ungefähr 5 Proc. Kienrufs als Zusatz zur Säure.

V. Wartha (2) hat Beobachtungen über den Einflufs des *Drucks* auf *Verbrennungserscheinungen* mitgetheilt. Zuerst wurden genau abgewogene Stearinkerzen in freier Luft verbrannt und in abgemessenen Zeiträumen der Verlust bestimmt. Dann wurde der Versuch wiederholt unter einem Druck von 1·95 atm in dem eisernen Caisson, welcher zum Zweck des Pfeilerbaus für die Budapester Verbindungsbrücken in das Donaubett versenkt worden war. Im letzteren Falle brannten die Kerzen mit einer 9 bis 10, ja 12 cm langen Flamme und entwickelten viel Rauch, während in freier Luft die Flammenlänge nur 4·5 bis 6 cm betrug. Die Leuchtkraft verminderte sich, wobei die Flamme eine gelblich-rothe Farbe annahm. Die stündliche Abnahme einer Kerze betrug bei 1·95 atm 7·86 bis 9·22 g, in freier Luft 9·34 bis 10·70 g. Je dünner also das Medium ist, in welchem die Kerze brennt, desto gröfser ist der stündliche Verbrauch an Brennstoff. Unter dem Recipienten einer Luftpumpe nahm mit beginnender Verdünnung der Luft die Leuchtkraft der Flamme ab, die Flamme schwoll an und der innerste blaue Kegel trennte sich vollständig vom Dochte ab. Von Zeit zu Zeit brach aus dem Innern ein feiner Funkenregen hervor, am häufigsten bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1815 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] **14**, 84 bis 93; Dingl. pol. J. **222**, 91.

der höchsten Luftverdünnung von 90 mm Druck. Innerhalb gewisser Grenzen geht also die Verbrennung um so vollkommener vor sich, je dünner das Medium ist (1).

K. Heumann (2) hat auf zahlreiche Versuche sich gründende Beiträge zur Theorie *leuchtender Flammen* geliefert. Zunächst gelangt Er zu dem Ergebniſs, daſs Kohlenwasserstoffflammen, welche durch Wärmebindung, Wärmeentziehung, ihrer Leuchtkraft beraubt wurden, durch Zufuhr von Wärme wieder hellleuchtend werden; daſs die in Folge der Verdünnung mit Luft oder indifferenten Gasen entleuchteten Flammen durch Erhöhung der Flammentemperatur, und die durch übermäſsigen Sauerstoffzutritt in Folge zu energischer Oxydation des Kohlenstoffs entleuchteten Flammen durch Verdünnung des Sauerstoffs mit indifferenten Gasen wieder ihre Leuchtkraft zurückerhalten können. Ferner findet Er den Grund der Erscheinung, daſs eine Gasflamme den Brennerrand, die Kerzenflamme den Docht nicht unmittelbar berührt, ebenso wie der Thatsache, daſs eine Flamme sich niemals an kalte Körper dicht anlegt, in der wärmeentziehenden Wirkung des berührenden Gegenstandes. Die Flammengase werden auf eine gewisse Strecke hin unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt, also erlischt die Flamme in diesem Umkreis. Der bedeutend gröſsere Abstand, welcher sich zwischen der Flamme eines unter starkem Druck ausströmenden Gases oder eines mit viel indifferenten Luftarten gemischten brennbaren Dampfes und der Brennermündung zeigt, ist auſser durch die abkühlende Wirkung des Gasstroms und der äuſseren Luft auch, und vielleicht vorzugsweise, dadurch bedingt, daſs die Geschwindigkeit des Gasstroms in der Nähe der Brenneröffnung gröſser ist als die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung. Für den Fall, daſs sonstige Einflüsse unwesentlich sind, ist an demjenigen Querschnitt des Gasstroms, an welchem die weit abstehende Flamme be-

(1) Vgl. die einschlägigen Untersuchungen von Frankland, Jahresber. f. 1861, 90. — (2) Ann. Chem. 181, 129 bis 158; 182, 1 bis 29; 183, 102 bis 141; theilweise Dingl. pol. J. 221, 263 bis 274.

ginnt, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entzündung gleich der daselbst herrschenden Stromgeschwindigkeit. Während ein in oder an eine leuchtende Flamme gebrachter kalter Gegenstand durch seine wärmeentziehende Wirkung in seiner unmittelbaren Nähe den Verbrennungsprocefs sistirt, hebt er in weit gröfserem Umkreis die Lichtentwicklung auf. Im Allgemeinen können kohlehaltige Leuchtstoffe mit oder ohne Kohleausscheidung, d. h. leuchtend oder nicht leuchtend (blau) verbrennen, je nachdem die Temperatur der Flamme eine für das betreffende Material genügende Höhe erreicht oder nicht. Brennstoffe, welche durch indifferente Gase verdünnt sind, erfordern eine höhere Temperatur, um jene Zersetzung zu erleiden, als diefs sonst der Fall sein würde. Die Berufsung eines Gegenstands bei Berührung mit einer leuchtenden Flamme ist keine Folge der Abkühlung, da im Gegentheil Temperaturerniedrigung der Flamme die Kohlenstoffabscheidung nicht steigert, sondern vermindert oder aufhebt. Auch an glühende Flächen setzt sich Rufs an, brennt aber bei Luftzutritt rasch weg. Da die Luft nie ganz abgehalten werden kann, so wird an glühender Fläche die Ansammlung von Rufs stets geringer sein, als an kalter. Die Fläche, an welche sich der Rufs anheftet, wirkt nur ähnlich einer Schanze, welche die abgeschossenen Kugeln auffängt. Gasbrenner aus einem die Wärme gut leitenden Material (Eisen) verhindern die Lichtentwicklung im untersten Theil der Flamme in höherem Grade als Specksteinbrenner; der sonst wohl unbedeutende Unterschied in der Lichtstärke ist deutlich zu beobachten, sobald der Brenner auf künstliche Weise kalt erhalten wird. Der Brennerkopf und das eintretende kalte Gas entziehen der Flamme, besonders an ihrem unteren Theil, viel Wärme und sind die Ursache, dafs der Leuchtmantel erst in ziemlicher Höhe über dem Brenner beginnt. Erhitzt man letzteren zum Glühen und damit auch den Gasstrom, so steigert sich bei gleichem Gasverbrauch die Lichtstärke der Flamme bedeutend, und zwar um so mehr, je geringer der Gasverbrauch ist. Die dabei etwa eintretende Aenderung der chemischen Constitution des Leuchtgases ist ohne wesentlichen Einflufs, da der wieder abgekühlte

Gasstrom keine Lichtvermehrung erkennen läfst. Die durch Erhitzen der Brennerröhre zugeführte Wärme wirkt in doppelter Weise: sie vermehrt die Lichtintensität des Leuchtmantels und vergröfsert ihn bedeutend nach unten zu; der Kohlenstoff wird also nicht allein früher in der Flamme ausgeschieden, sondern gelangt auch zum stärkeren Glühen. Das Auge unterscheidet beide Wirkungen, das Photometer giebt nur den Totaleffect. Zur Beurtheilung einer Flamme ist es sehr wesentlich, aufser der Lichtstärke der ganzen Flamme, dem „Leuchteffect", auch diejenige Lichtmenge zu kennen, welche ein elementares Theilchen des leuchtenden Flammenmantels aussendet durch die kleine, aber genau gemessene Oeffnung eines zwischen Flamme und Photometer eingeschalteten Schirms, und die mit „Lichtintensität" zu bezeichnen wäre. Bezüglich der *Natur des Lichtträgers in leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen* hat Heumann (1) in einer letzten Abhandlung die von Frankland (2) bestrittene *Anwesenheit festen Kohlenstoffs* in jenen Flammen zu erweisen versucht. Schwach leuchtende Kohlenwasserstoffflammen werden durch Chlor und Brom hellleuchtend, also kann die Leuchtkraft durch ausgeschiedenen festen Kohlenstoff bewirkt werden. Ein Stab, welcher von einer leuchtenden Flamme umspült ist, berufst sich fast nur an der dem Gasstrom entgegenstehenden Fläche. Die Berufsung ist somit ein rein mechanischer Vorgang; denn wäre dieselbe eine Condensation von Dämpfen, so müfste sich ringsum Rufs anlagern. Auch an stark glühende Flächen findet Berufsung statt, was gleichfalls mit Frankland's Annahme, der Rufs sei als Dampf in der Flamme enthalten, nicht übereinstimmt. Die Durchsichtigkeit der Flamme ist keine bedeutende und vermindert sich um so mehr, je dicker die leuchtende Flammenschichte ist und je näher sie sich dem Zustande des Rusfens befindet. — Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dafs diejenigen Leuchtflammen, welche ihre Leuchtkraft

(1) Ann. Chem. 184, 206 bis 254; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1798. — (2) Jahresber. f. 1867, 126; f. 1869, 161.

der Anwesenheit eines festen staubförmig vertheilten Körpers verdanken, im Sonnenlicht einen charakteristischen Schatten werfen. Auch der umgekehrte Satz: „Flammen, welche im Sonnenlicht einen Schatten werfen, enthalten einen festen Körper in feiner Zertheilung", mufs als giltig anerkannt werden, da diejenigen Leuchtflammen, welche nur aus Gasen und Dämpfen bestehen, keinen Schatten liefern. Die leuchtenden Kohlenwasserstoffflammen gehören zur ersteren Gruppe; sie werfen einen charakteristischen Schatten und enthalten daher einen festen Körper; dafs derselbe Kohlenstoff sein mufs, ist zweifellos. — Die Anwesenheit festen Kohlenstoffs würde am schlagendsten nachgewiesen sein, wenn es gelänge, die Kohletheilchen innerhalb der Flamme direct sichtbar zu machen. Dieselben sind indefs offenbar zu klein, rasch bewegt und zu dicht gedrängt. Warum man im oberen Theil der Rufssäule einer Terpentinölflamme getrennte Kohletheilchen bemerkt, im unteren dagegen nicht, beruht auf der Bildung gröfserer Flocken in Folge des Zusammenprallens der kleinen Stäubchen. Es gelang Heumann, eine solche Stofswirkung in der Leuchtflamme selbst hervorzurufen, indem Er zwei horizontale Flammen in besonderer Weise gegeneinander führte. Es entstand ein halbmondförmiger Flammenwulst, welcher übersät war mit deutlich getrennten glühenden Kohlepartikeln und sämmtliche Uebergangsstufen vom Funkenheer zum continuirlichen Lichtmantel zeigte.

R. Hermann (1) hat die specifischen Gewichte und Atomvolume einer grofsen Anzahl fester Stoffe zusammengestellt. Gleicherweise theilt Derselbe (2) die Atomvolume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen mit, vorzugsweise der flüssigen Derivate der Glieder der Methangruppe. Die grofse Veränderlichkeit der Atomvolume des Kohlenstoffs und die daraus hervorgehende grofse Anzahl von gepaarten Kohlen-

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 28 bis 98. — (2) J. pr. Chem. [2] **13**, 395 bis 418.

stoffen mit entsprechend verschiedener Werthigkeit erklärt Er für die hauptsächlichste Ursache der complicirten Proportionen der Zusammensetzung organischer Verbindungen und ihrer unendlichen Mannigfaltigkeit bei einer so geringen Anzahl elementarer Bestandtheile.

O. Pettersson (1) hat durch eine Untersuchung der *Molekularvolume* von *Sulfaten* und *Selenaten* gefunden, daſs in der Reihe der Sulfate und Selenate von K, Am, Rb, Cs das Molekularvolum durch Substitution der Atomgruppe SeO_4 statt SO_4 regelmäſsig um ungefähr 6·6 erhöht wird; daſs die Substitution von Am_2, Rb_2, Cs_2 an der Stelle von K_2 eine Vergröſserung des Volums um 9·8 und 23 verursacht bei den Selenaten wie bei den Sulfaten; daſs, wenn man ausnahmsweise einen Alaun in wasserfreiem Zustand ohne Zersetzung erhalten hat, dann das Volum des wasserfreien Alauns vollkommen gleich der Summe der Volume der Componenten ist; daſs die Doppelsalze der Schwefelsäure und der Selensäure, wie Kalium-Nickelsalze u. drgl., durch Anlagerung der Moleküle der Componenten an einander ohne Contraction entstehen; daſs die aus gemischten Lösungen von schwefels. und selens. Salzen krystallisirten Doppelalaune in ihrem Molekularvolum die Summe der Volume der Bestandtheile, einerseits des Schwefelsäure- und andererseits des Selensäurealauns, darstellen; daſs also der Isomorphismus der Selensäure- und Schwefelsäureverbindungen in einem innigen Zusammenkrystallisiren von Molekülen derselben und nicht in einer Vertretung der Schwefelsäure- und Selensäureatome innerhalb des Moleküls besteht; daſs das Volum des Krystallwassers in isomorphen Salzen zwar annähernd gleich ist, jedoch zwischen engen Grenzen mit den Bestandtheilen des Salzes sich ändern kann, daſs z. B. die Raumerfüllung des Wassers in den Chromoxydalaunen etwas gröſser als in den Thonerdealaunen ist.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1559 bis 1566 u. 1676 bis 1679; in zwei ausführlichen Schriften: „Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen" 1873, I, S. 1 bis 45 und 1876, II, S. 1 bis 26 (als Nova Acta Reg. Soc. Sc. Ups.).

T. E. Thorpe (1) macht darauf aufmerksam, dafs die *specifischen Volume* von *Thalliumsalzen* zum Theil denjenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen, zum Theil denjenigen der entsprechenden Ammoniumverbindungen nahezu gleichkommen.

H. Schröder (2) macht auf eine auffallende Regelmäfsigkeit in den *Volum*beziehungen bestimmter Verbindungsreihen aufmerksam :

		Molekulargewicht	Spec. Gew.	Volum
Gold		—	—	10·28 = 1 . 10·28
Silber		—	—	10·28 = 1 . 10·28
Silberoxyd	Ag_2O	232	7·521	30·8 = 3 . 10·28
Silbercarbonat	$2\,Ag_2CO_3$	—	—	92·5 = 9 . 10·28
Silberacetat	$C_2AgH_3O_2$	167	3·241	51·5 = 5 . 10·28
Silberbenzoat	$C_7AgH_5O_2$	229	2·230	102·7 = 10 . 10·28
Silberchlorid	Ag_2Cl_2	287	5·594	51·3 = 5 . 10·28
Silberjodid	Ag_2J_2	470	5·684	82·7 = 8 . 10·28
Silbersulfid	$3\,Ag_2S$	—	—	102·8 = 10 . 10·28
Silbertellurid	Ag_2Te	—	—	41·1 = 4 . 10·28
Miargyrit	$Ag_2SSb_2S_3$	—	5·218	118·1 = 11 . 10·28
Rothgiltigerz, dunkles	$3\,Ag_2SSb_2S_3$	—	—	185 = 18 . 10·28

Eine analoge Beziehung ist bis jetzt nicht mit Sicherheit nachgewiesen bei den Volumen des Sulfats, Selenats, Chromats und Chlorats des Silbers.

	Volum
Aluminium	10·28 = 1 . 10·28
Korund $2\,Al_2O_3$	51·4 = 5 . 10·28
Beryll $3\,BeO,\ Al_2O_3,\ 6\,SiO_2$	= 20 . 10·28
Andalusit $Al_2O_3SiO_2$	51·4 = 5 . 10·28
Silicium	11·3 = 1 . 11·3
Quarz, Bergkrystall SiO_2	22·6 = 2 . 11·3
Cyanit, Disthen $Al_2O_3,\ SiO_2$	45·2 = 4 . 11·3
Magnesium	13·8 = 1 . 13·8
Magnesitspath $MgCO_3$	27·6 = 2 . 13·8
Manganoxydul	13·8 = 1 . 13·8

(1) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 859.

	Volum
Periklas, reguläre Magnesia	$11{\cdot}0 = \,^4/_5 . 13{\cdot}8$
Magnesiachrysolith, Olivin	$44{\cdot}2 = 4 . ^4/_5 . 13{\cdot}8$
Manganchrysolith, Tephroït Mn_2O_2, SiO_2 . . }	$99{\cdot}4 = 9 . ^4/_5 . 13{\cdot}8$
Eisenchrysolith, Fayalith Fe_2O_2, SiO_2 . . . }	
Diopsid MgO, SiO_2 + CaO, SiO_2	$66{\cdot}2 = 6 . ^4/_5 . 13{\cdot}8$
Zink	$9{\cdot}2 = ^5/_6 . ^4/_5 . 13{\cdot}8$.

Sonach sei es in der Regel eines der Elemente einer Verbindung, welches der ganzen Verbindung sein eigenes Volummafs, seine eigene Stere aufprägt und sie zur herrschenden, bestimmenden oder waltenden in einer ganzen Reihe von sonst sehr verschiedenen Verbindungen macht. Die Isomerie von Andalusit und Cyanit, welche beide die Zusammensetzung Al_2O_3, SiO_2 haben, aber heteromorph sind, ist darauf zurückzuführen, dafs im Andalusit das Aluminium, im Cyanit das Silicium bestimmend und die anderen Bestandtheile assimilirend auftritt (1).

T. E. Thorpe (2) hat die *specifischen Volume* einiger ähnlich zusammengesetzten Flüssigkeiten untersucht. *1) Phosphoryltrichlorid*, $POCl_3$: Siedepunkt, corr. und red., = 107·23°; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 0°, = 1·71185, auf Wasser von 4° = 1·71163; die Ausdehnung von 0° bis zum Siedepunkt wird dargestellt durch $V = 1 + 0{\cdot}001064309\, t + 0{\cdot}00000112666\, t^2 + 0{\cdot}000000005299\, t^3$; spec. Gew. bei 107·23° = 1·50987; spec. Volum = $\frac{153{\cdot}38}{1{\cdot}50987}$ = 101·58. *2) Vanadyltrichlorid*, $VOCl_3$: Siedepunkt, corr. und red., = 127·19°; Ausdehnung $V = 1 + 0{\cdot}000965236\, t + 0{\cdot}00000089826\, t^2 + 0{\cdot}00000000319163\, t^3$; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, = 1·86527, bei 127·19° = 1·63067; spec. Volum = $\frac{173{\cdot}73}{1{\cdot}63067}$ = 106·54. *3) Siliciumtetrachlorid*, $SiCl_4$: Siedepunkt, corr. und red., = 57·57°; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, = 1·52408; Ausdehnung $V = 1 + 0{\cdot}00133714\, t + 0{\cdot}00000261801\, t^2 + 0{\cdot}00000000390762\, t^3$; spec. Gew. beim

(1) Bezüglich früherer Untersuchungen von H. Schröder über Volumconstitution siehe Jahresber. f. 1873, 18; f. 1874, 10; f. 1875, 18. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 24, 283 bis 308.

Siedepunkt = 1·40295, spec. Vol. = $\frac{169 \cdot 94}{1 \cdot 40295}$ = 121·13. *4) Titantetrachlorid,* $TiCl_4$: Siedepunkt, corr. und red., = 136·41°; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, = 1·76088; Ausdehnung V = 1 + 0·000982612 t + 0·000000505528 t^2 + 0·00000000513052 t^3; spec. Gew. bei 136·41° = 1·52223, spec. Vol. = $\frac{191 \cdot 84}{1 \cdot 52223}$ = 126·025. *5) Zinntetrachlorid,* $SnCl_4$: Siedepunkt, corr. und red., = 113·89°; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, = 2·27875; Ausdehnung V = 1 + 0·00116055 t + 0·000000646167 t^2 + 0·000000007727 t^3; spec. Gew. bei 113·89° = 1·97813, spec. Vol. = $\frac{259 \cdot 94}{1 \cdot 97813}$ = 131·407. *6) Phosphortrichlorid,* PCl_3 : Siedepunkt, corr. und red., = 75·95°; spec. Gew., bezogen auf Wasser von 4°, = 1·61275; Ausdehnung V = 1 + 0·00113937 t + 0·00000166807 t^2 + 0·000000004012 t^3; spec. Gew. bei 75·95° = 1·46900, spec. Vol. = $\frac{137 \cdot 38}{1 \cdot 4690}$ = 93·52. *7) Arsentrichlorid,* $AsCl_3$: Siedepunkt, corr. und red., = 130·21°; spec. Gew., bezogen auf Wasser von 4°, = 2·20500; Ausdehnung V = 1 + 0·0009913385 t + 0·00000084914 t^2 + 0·00000000275508 t^3; spec. Gew. bei 130·21° = 1·91812, spec. Vol. = $\frac{181 \cdot 58}{1 \cdot 91812}$ = 94·64. *8) Antimontrichlorid,* $SbCl_3$: spec. Volum beim Siedepunkt, gemäfs den Bestimmungen von H. Kopp (1) = $\frac{228 \cdot 68}{2 \cdot 3377}$ = 97·82. — *Brom,* Br_2 : Siedepunkt, corr. und red., 59·45°; spec. Gew. bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, = 3·18828; Ausdehnung V = 1 + 0·00106218 t + 0·000001877141 t^2 — 0·00000000308538 t^3; spec. Gew. beim Siedepunkt = 2·98218, spec. Vol. = $\frac{2.79 \cdot 95}{2.98218}$ = 53·618. *Jodmonochlorid,* JCl : Siedepunkt, corr. und red., = 101·3°; Ausdehnung V = 1 + 0·0009158966 t + 0·0000008329576 t^2 + 0·00000000275005 t^3; spec. Gew. bei 101·3° = 2·88196, spec.

(1) Jahresber. f. 1855, 37.

Vol. $= \frac{162 \cdot 81}{2 \cdot 88196} =$ 56·319. *Aethylenbromid*, $C_2H_4Br_2$: Siedepunkt, corr. und red., = 131·36°; Erstarrungspunkt 9·2°; spec. Gew. bei 10·89°, bezogen auf Wasser von 4°, = 2·19011; Ausdehnung $V = 1 + 0{\cdot}000952845\,t + 0{\cdot}000000683455\,t^2 + 0{\cdot}00000000394763\,t^3$; spec. Gew. beim Siedepunkt = 1·93124, spec. Vol. $= \frac{187 \cdot 90}{1 \cdot 93124} =$ 97·295. *Aethylenchlorjodid*, C_2H_4JCl : Siedepunkt, corr. und red., = 140·1°; spec. Gew. bei 15·28°, bezogen auf Wasser von 0°, = 2·13363; Ausdehnung $V = 1 + 0{\cdot}0009369176\,t + 0{\cdot}000000415129\,t^2 + 0{\cdot}0000000045014\,t^3$; spec. Gew. beim Siedepunkt = 1·87915, spec. Vol. $= \frac{190 \cdot 81}{1 \cdot 87915} =$ 101·27. — Folgende Zusammenstellung läßt bei entsprechender chemischer Zusammensetzung ein Wachsthum des spec. Volums der Flüssigkeiten mit dem Molekulargewicht erkennen :

	Molekulargewicht	Spec. Vol.
$POCl_3$	153·38	101·58
$VOCl_3$	173·73	106·54
$SiCl_4$	169·94	121·18
$TiCl_4$	191·84	126·03
$SnCl_4$	259·94	131·41
PCl_3	137·38	93·54
$AsCl_3$	181·58	94·64
$SbCl_3$	228·68	97·82
BrBr	159·90	53·62
JCl	162·31	56·32
$C_2H_4Cl_2$	187·90	97·30
C_2H_4ClJ	190·31	101·27.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker (1) haben die *Wärmeausdehnung des Seewassers* aus dem atlantischen Ocean untersucht und eine Tabelle zur Berechnung des spec. Gewichts für Temperaturen zwischen 0° und 36° entworfen. Aus derselben ergibt sich kein Dichtigkeitsmaximum oberhalb 0°. Das spec. Gew. bei 0° wurde gefunden zu 1·02867, bezogen auf destillirtes Wasser von 0°.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 24, 159.

W. Ostwald (1) entwickelt in *volumchemischen* Studien ein Verfahren, die Vertheilung von Säuren und Basen in Lösungen durch Messung des specifischen Gewichts zu ermitteln (2). Derselbe stellte verdünnte Lösungen von Natron und von Säuren her, die sich genau Volum für Volum sättigten. Die Natronlösung hatte die Zusammensetzung $\mathring{Na} + 102{\cdot}5\,\mathring{H}$. Es wurden dann die Flüssigkeiten vermittels kalibrirter Büretten in passenden Mengen abgemessen, sorgfältig gemischt und auf ihr spec. Gew. untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. Der Bequemlichkeit wegen sind Aequivalentformeln benutzt worden, welche also gleichzeitig die Volumverhältnisse ausdrücken. Die spec. Gew. sind bezogen auf Wasser von 20° = 100000.

Formel	Spec. Gew.	Formel	Spec. Gew.	Formel	Spec. Gew.
$\mathring{Na}$	104051	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . {}^1/_4\overline{N}$	102842	$\overline{\ddot{S}} . \overline{N}$	103028
$\overline{\ddot{S}}$	102970	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . {}^1/_2\overline{N}$	102795	$\dot{Na}$. HCl	101931
$\overline{N}$	103084	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . \overline{N}$	102781	$\dot{Na}$. 2 HCl	101842
HCl	101653	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . 2\overline{N}$	102834	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . {}^1/_2$ HCl	102509
$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}}$	102959	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}} . 3\overline{N}$	102876	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}}$. HCl	102319
$\dot{Na} . {}^5/_4\overline{\ddot{S}}$	102903 .	$\dot{Na} . 2\overline{\ddot{S}} . 2\overline{N}$	102872	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}}$. 2 HCl	102184
$\dot{Na} . {}^3/_2\overline{\ddot{S}}$	102876	$\dot{Na} . 3\overline{\ddot{S}} . 2\overline{N}$	102888	$\dot{Na} . \overline{\ddot{S}}$. 3 HCl	101964
$\dot{Na} . 2\overline{\ddot{S}}$	102856	$\dot{Na} . 4\overline{\ddot{S}} . 2\overline{N}$	102904	$\dot{Na} . 2\overline{\ddot{S}}$. HCl	102477
$\dot{Na} . 3\overline{\ddot{S}}$	102865	$\dot{Na} . {}^1/_2\overline{\ddot{S}} . {}^3/_4\overline{N}$	102732	$\dot{Na} . {}^1/_2\overline{\ddot{S}} . {}^1/_2$ HCl	102444
$\dot{Na} . 5\overline{\ddot{S}}$	102891	$Na . {}^1/_2\overline{\ddot{S}} . \overline{N}$	102735		
$\dot{Na}\overline{N}$	102633	$\dot{Na} . {}^1/_2\overline{\ddot{S}} . {}^3/_2\overline{N}$	102771		
$\dot{Na} . 2\overline{N}$	102773	$\dot{Na} . 2\overline{\ddot{S}} . \overline{N}$	102831		
$\dot{Na} . 3\overline{N}$	102848	$\dot{Na} . {}^1/_2\overline{\ddot{S}} . {}^1/_2\overline{N}$	102794		

Für die Berechnung sind die in vorstehender Tabelle angegebenen Werthe mit der Zahl des in der Formel befindlichen Aequivalents zu multipliciren; da beim Ansetzen der Formel dasjenige des Natrons stets = 1 genommen worden ist, so sind auf diese Weise alle Verdichtungen auf 1 Aeq. Natron bezogen

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 8, 154 bis 168. — (2) Vgl. K. Hofmann, Jahresber. f. 1868, 87.

und unter sich und mit den Thomsen'schen (1) Wärmeversuchen vergleichbar. Nachdem Ostwald für einzelne Fälle aus den Angaben der vorstehenden Tabelle die Aenderungen des spec. Gewichts bei den betreffenden Mischungen berechnet und hiernach in gleicher Weise wie Thomsen (2) aus den Wärmewirkungen den Betrag der chemischen Einwirkung beim Mischen, z. B. einer Säure zu der Lösung des Salzes einer anderen Säure, abgeleitet hat, läfst Derselbe die schlagende Analogie der thermischen Erscheinungen mit den Veränderungen des spec. Gewichts hervortreten durch folgende

Vergleichende Uebersicht der Wärmeentwickelungen u. Volumänderungen :

Reaction	Wärmeentwickelung	Verdichtung
$\dot{Na}, \dddot{S} - \dot{Na}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 2072	— 765
$\dot{Na}\dddot{S} - \dot{Na}$, HCl	— 1949	— 740
$\dot{Na}\dddot{S}, {}^1/_4 \dddot{S}$	— 396	— 129
„ ${}^1/_2 \dddot{S}$	— 631	— 218
„ $\dddot{S}$	— 931	— 320
„ $2\dddot{S}$	— 1176	— 398
„ $4\dddot{S}$	— 1341	— 452
$\dot{Na}\dddot{S}, {}^1/_4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 808	— 294
„ ${}^1/_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 1292	— 472
„ $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 1752	— 658
„ $2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 2026	— 748
„ $3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 2050	— 787
$\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}, \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 89	— 80
$\dot{Na}\dddot{S}, 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 2026	— 748
$\dot{Na}\dddot{S}_2, 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 978	— 374
$\dot{Na}\dddot{S}_3, 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 664	— 298
$\dot{Na}\dddot{S}_4, 2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 520	— 221
${}^1/_2 (\dot{Na}\dddot{S} + \dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}), {}^1/_4 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 546	— 216
„ ${}^1/_2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 761	— 296
„ $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$	— 968	— 362

(1) Jahresber. f. 1869, 106 ff. — (2) Pogg. Ann. 1869, 138, 87.

Reaction	Wärmeentwickelung	Verdichtung
$\dot{Na}\overline{N}, \overline{S}$	+ 288	+ 110
„ $2\overline{S}$	+ 379	+ 118
NaCl, HCl	— 32	— 12
$\dot{Na}\overline{S}$, $^1/_2$ HCl	— 1247	— 472
„ HCl	— 1682	— 618
„ 2 HCl	— 1878	— 688
„ 4 HCl	— 1917	— 746
NaCl, $\overline{S}$	+ 244	+ 126
„ $2\overline{S}$	+ 336	+ 107.

Nur einmal ist die sonst durchgreifende Analogie nicht vorhanden, nämlich bei der Verbindung zwischen Säure und Base selbst, wo der mächtigen Wärmeentwicklung keine Contraction, sondern eine Dilatation entspricht. Aber schon mit den Differenzen beider Erscheinungen von einer Säure zur andern beginnt sie und geht dann durch alle Bestimmungen.

A. W. Hofmann (1) hat Bemerkungen über *Dampfdichtebestimmung* in der Barometerleere (2) mitgetheilt. Für höhere Temperaturen als diejenige des siedenden Wassers, wie sie durch die Dämpfe von Anilin, Toluidin, Xylidin oder des Benzoësäure-Methyl-, Aethyl- oder Amyläthers erzeugt werden können, läfst Derselbe den Dampf von unten in den Mantel treten und die sich verdichtende Flüssigkeit in den Siedekolben zurückfliefsen durch ein gerade über dem durchbohrten Kork des Mantels beginnendes und bis nahe auf den Boden des Kolbens herabreichendes Glasrohr. Man reicht dann mit 100 bis 150 cbcm Flüssigkeit aus und ist im Stande, eine Stunde lang constante Temperatur hervorzubringen.

J. W. Brühl (3) hat mit dem Hofmann'schen Apparat die *Dampfdichte* bei ungefähr 250° siedender Körper im Wasser-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1804. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 30. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1368 bis 1376.

dampf bestimmt durch Vergröfserung des Vacuums bei Anwendung eines längeren und weiteren Rohrs, so dafs die Quecksilberdepressionen nur 10 bis 20 mm betrugen.

		Siedepunkt	Molekulargewicht aus der Dampfdichte	Molekulargewicht aus der Formel
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N$	192°	120·78	121
Campher	$C_{10}H_{16}O$	205	151·66	152
Paradibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	219	235·32	236
Cumarin	$C_9H_6O_2$	291	145·64	146.

C. Engler (1) beschreibt eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat bei Dampfdichtebestimmungen im Naphtalindampf, welche an jedem der Apparate älterer (2) Construction leicht und mit geringen Kosten angebracht werden kann.

V. Meyer (3) führt die *Bestimmung der Dampfdichte hochsiedender Körper* in einem Glasgefäfs aus, welches sich als eine U-förmige Röhre bezeichnen läfst, deren eines geschlossenes Ende zu einer Kugel von etwa 25 cbcm Inhalt erweitert ist. Als Sperrflüssigkeit dient die Wood'sche Metalllegirung, eine Mischung von 15 Thl. Bi, 8 Thl. Pb, 4 Thl. Sn und 3 Thl. Cd, die schon unter 70° schmilzt. Die chemische Fabrik von Schuchardt in Görlitz liefert das Kilo derselben zu 14 Mark. Wird das Glasgefäfs mit der Legirung von bestimmter Temperatur, dem Siedepunkt des Wassers, ganz gefüllt, in die Kugel eine abgewogene Substanzprobe, etwa 0·05 g, in Glaseimerchen eingeführt und darauf das Ganze in ein Bad von kochendem Schwefel gebracht, so ist die Menge des am offenen Ende ausfliefsenden Metalls bedingt : erstens durch die Ausdehnung des Metalls in Glasgefäfsen beim Erhitzen von 100° auf 444° und zweitens durch das Volum des gebildeten Dampfs der Substanz. Ein für allemal

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1419. — (2) Hofmann, Jahresber. f. 1868, 30. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1216 bis 1226.

wurde der Gewichtsverlust, welchen je 1 g der eingefüllten Legirung durch Erhitzung von der zu 98° beobachteten Siedetemperatur des Wassers auf 444°, den Siedepunkt des Schwefels, in bei 98° ganz gefüllten Glasgefäfsen erleidet, im Mittel zu 0·036 g, und das Volum von 1 g Wood'scher Legirung von 444° zu 0·1092 cbcm gefunden. Hiernach und aus den jedesmaligen Wägungen 1) der Substanz, 2) der Gesammtmenge des angewandten Metalls, 3) der Menge des ausgeflossenen Metalls berechnet sich unter Berücksichtigung des Drucks und der Temperatur, die immer = 444° ist, die Dampfdichte der Substanz. Die Belegversuche zeigen nachstehende Ergebnisse :

		Dampfdichte	
		berechnet	gefunden
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	5·32	5·33
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	6·15	6·24
Triphenylamin	$N(C_6H_5)_3$	8·47	8·49
Anthrachinon	$C_{14}H_8O_2$	7·19	7·22
Paradibrombenzol	$C_6H_4Br_2$	8·15	8·14
Diphenylbenzol	$C_{18}H_{14}$	7·95	8·00.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) haben kritische Untersuchungen über gewisse Methoden der *Dampfdichtebestimmung* ausgeführt, bei welchen man vorausgesetzt hat, dafs das Dalton'sche Gesetz über die elastische Kraft von Gasmischungen streng richtig sei für beliebige Mischungen von Luft und fraglichem Dampf. So haben Playfair und Wanklyn (2) die Dichte des Dampfs der Untersalpetersäure unterhalb ihres Siedepunkts zu bestimmen versucht, indem sie eine kleine Menge derselben in Stickstoffgas diffundiren liefsen. In gleicher Weise hat Wurtz (3) die Dichte des Phosphorpentachloriddampfs bei niederen Temperaturen genommen, wobei das im Ballon rückständige Luftvolum bis zum Vierfachen des Dampfvolums betrug. Später hat Wurtz (4) sogar die Luft durch Phosphortrichloriddampf ersetzt, für welchen weder der Ausdehnungscoëfficient

(1) Compt. rend. 83, 220, 975. — (2) Jahresber. f. 1861, 25. — (3) Jahresber. f. 1869, 77. — (4) Jahresber. f. 1873, 18.

noch das Zusammendrückungsgesetz genau bekannt ist. Bei solchen Versuchen laufen mehrere Irrthümer mitunter bezüglich der Zusammendrückbarkeit, des Unterschieds der Ausdehnungscoëfficienten des Dampfs und der Luft und endlich des Dalton-schen Gesetzes über die elastische Kraft von Dampfmischungen. Diese Fehlerquellen wirken alle im Sinne einer Erhöhung der Versuchszahl. Troost und Hautefeuille haben sich überzeugt, dafs man durch Anwendung der theoretischen Dichte der Dämpfe, welche in eine Mischung eingehen, zur Berechnung der elastischen Kraft eines jeden einen Gesammtdruck erhält, welcher den durch den unmittelbaren Versuch gefundenen übertrifft. Bezeichnet man in der bekannten Formel für die Dichte Δ eines Dampfs, welcher mit einem Gas oder einem anderen Dampf gemischt ist, die theoretische Dichte dieses Dampfs durch δ, seine gemäfs dieser Dichte berechnete elastische Kraft durch h, den Ueberschufs der berechneten Summe der elastischen Kräfte der beiden Dämpfe über den beobachteten Gesammtdruck durch s, so wandelt sie sich um in $\Delta = \delta \frac{1}{1 - \frac{s}{h}}$, woraus hervorgeht, dafs bei den sehr wenig von einander verschiedenen Werthen von s, die durch die Diffusionsmethode gegebene Dichte Δ um so mehr die theoretische Dichte übertreffen wird, je geringer die elastische Kraft dieses Dampfs in der Mischung ist. Behufs experimenteller Bestätigung wurden Chlorsilicium und Chlorkohlenstoff in bekannten wechselnden Mengenverhältnissen angewandt, so dafs bei 100° und einem 560 mm nicht überschreitenden Gesammtdruck die elastische Kraft h des Chlorsiliciums für jeden folgenden Versuch schwächer wurde. Indem nun die Dampfdichte des Chlorsiliciums unter Einsetzung der theoretischen Dichte des Chlorkohlenstoffs berechnet wurde, erhoben sich die erhaltenen einzelnen Werthe von 6·27 zu 6·88 zu 7·45 und zu 8·20. Die directe Methode giebt für gleiche Temperatur und gleichen Druck bei Abwesenheit jedes fremden Dampfs Zahlen von 6 bis 5·94. Mit der Abnahme der relativen Menge des einen Dampfs in der Mischung wächst also seine mit den gebräuchlichen

Formeln berechnete Dichte beträchtlich und stetig. Troost und Hautefeuille finden dieses Ergebniſs bestätigt durch die erwähnten Durchsichtigkeitsbestimmungen von Wurtz für das in den Dampf von Phosphorchlorür diffundirte Phosphorchlorid. Wenn der Dampf des Perchlorids in der Mischung einen Druck von 423 mm besaſs, so wurde um 175° herum die Dichte 6·68 gefunden; dagegen 7·74 und selbst 8·20, wenn der Druck bis auf ungefähr 170 mm herabging. Bei der Diffusion in Luft ist auch nach der obigen Formel wegen des geringen Betrags von *s* der Unterschied der nach beiden Methoden erhaltenen Werthe weniger bedeutend, aber immerhin noch merklich. Wurtz hatte für Phosphorchlorid bei der Diffusion in Luft und bei 145° von 6·33 bis 6·70 wechselnde Werthe gefunden; Troost und Hautefeuille fanden bei der directen Methode die Zahl 6·14 für 144·7°. Demnach ist das Dalton'sche Gesetz nicht anwendbar für Mischungen zweier Dämpfe und auch nicht für solche eines Dampfs mit einem Gase.

L. Pfaundler (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über das Wesen des *weichen* oder halbflüssigen *Aggregatzustands*; über *Regelation* und *Rekrystallisation*. Derselbe betrachtet den Schmelzproceſs unter Berücksichtigung der ungleichen Bewegungszustände der verschiedenen Einzelmoleküle und findet, daſs Körper von weichem Aggregatzustande Gemische sind aus festen Molekülgruppen mit flüssigen, d. h. fortschreitenden Molekülen, welche mit den festen fortwährend ihre Stelle wechseln, indem durch die Zusammenstöſse dieselben Molekülindividuen bald fest bald flüssig auftreten. Pfaundler kommt weiter zu dem Schluſs, daſs während des Schmelzprocesses die Mitteltemperatur des ganzen Körpers sich fortwährend ändert und von dem Mengenverhältniſs zwischen geschmolzener und ungeschmolzener Substanz abhängt. Bei dieser Mitteltemperatur muſs aber die der Schmelzflüssigkeit mitgerechnet werden. Läſst man dieselbe abflieſsen oder sich abscheiden, so hat der rückständige feste

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 249 bis 266.

Körper eine niedrigere als diese Mitteltemperatur, während die abgetrennte Flüssigkeit die höhere Temperatur besitzt. Eis und Eiswasser können also nie dieselbe Temperatur haben. Es ist von vornherein als sicher anzunehmen, daſs auch der Temperaturumfang des gesammten Schmelzprocesses bei verschiedenen Körpern verschieden groſs sei. Diese Theorie des Schmelzprocesses zeigt eine auffallende Analogie mit jener des Dissociationsprocesses (1). Auf Grundlage der gewonnenen Anschauungen betrachtet Pfaundler die Erscheinungen beim Biegen sowie das Zusammenbacken oder Kleben der weichen Körper und macht einige Bemerkungen über Regelation (2) und Rekrystallisation (3).

W. H. Hatcher (4) hat durch zahlreiche Versuche erwiesen, daſs die *Erstarrungspunkte von Mischungen fetter Säuren* bedeutend von den durch die Theorie gelieferten Zahlen abweichen. — W. Heintz (5) macht darauf aufmerksam, daſs Er (6) schon 1854 Tabellen entworfen habe, welche sowohl Schmelz- als Erstarrungspunkte von Gemischen fetter Säuren enthalten und die erwähnten Abweichungen vollkommen ersichtlich machen. Eine einzelne Beobachtung gleicher Art sei schon 1846 von Gottlieb (7) gemacht worden.

C. Himly (8) bestimmt den *Schmelzpunkt der Metalle,* indem Er das Thermometer und das Metallstängelchen unter ganz gleichen Verhältnissen der Wärmequelle aussetzt und die Temperatur abliest, wenn durch das eben geschmolzene Metall ein elektrischer Kreis geschlossen wird und dadurch ein Läutewerk ertönt.

Th. Carnelley (9) hat *hohe Schmelzpunkte,* insbesondere der *Metallsalze* untersucht. Derselbe beschreibt zunächst eingehend unter Beigabe von Zeichnungen ein neues Verfahren zur

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 81, 84. — (2) Jahresber. f. 1869, 59. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 2. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 508. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1572. — (6) Pogg. Ann. **92**, 588. — (7) Ann. Chem. Pharm. **57**, 37. — (8) Dingl. pol. J. **220**, 529 bis 534. — (9) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 489 bis 509.

Bestimmung derselben, welches auf folgendem Princip beruht: Wenn eine kleine Menge des Salzes in ein gewogenes Platinkreuz gebracht und letzteres in der Flamme eines Bunsen-schen Brenners oder eines Löthrohrs aufgehängt wird, so erreicht nach einer gewissen Zeit die Temperatur des Kreuzes diejenige bei welcher das Salz schmilzt, wenn die letztere nicht über einer gewissen Grenze liegt; wird dann das Kreuz in dem Augenblick, in welchem man das Salz schmelzen sieht, in Wasser von bekanntem Gewicht und bekannter Temperatur gebracht, so erhält man aus der Temperaturerhöhung unter Benutzung der bekannten Gleichung für die spec. Wärmen die Anfangstemperatur des Kreuzes und somit die Schmelztemperatur. Der Erstarrungspunkt läfst sich in entsprechender Weise bestimmen, wenn die Erkennung des Erstarrens nach vorherigem Schmelzen und Ausdrehen der Lampe nicht dadurch unsicher wird, dafs das festgewordene Salz eine durchscheinende glasartige Masse bildet. Am besten läfst sich die Erstarrung daran erkennen, dafs das von der Oberfläche des geschmolzenen Salzes reflectirte Spiegelbild einer jenseits des Kreuzes angebrachten hellen Gasflamme undeutlich wird oder verschwindet. Die nachstehende Tafel giebt eine Uebersicht über die Schmelzpunkte der untersuchten Salze:

	NO_3	ClO_3	J	Br	Cl	CO_3	SO_4
Hg . . .	—	—	—	—	302°	—	—
Tl . . .	—	—	446°	458°	434	—	—
Ag . . .	224°	—	530	434	457	—	—
Pb . . .	—	—	—	—	501	—	—
Li . . .	—	—	453	—	602	699°	822°
Ca . . .	—	—	—	680	723	—	—
K . . .	353	372°	639	703	738	838	—
Na . . .	330	—	633	712	776	818	865
Sr . . .	—	—	—	—	829	—	—

D. Gernez (1) bringt zur Bestimmung des *Erstarrungspunkts* von Flüssigkeiten und insbesondere des *Schwefels* in die

(1) Compt. rend. 82, 1151; Instit. 1876, 155; Phil. Mag. [5] 2, 79; Pharm. P. Trans. [3] 7, 116.

geschmolzene Substanz zur Vermeidung von Ueberschmelzung Theilchen der festen Substanz ein. Die von einem in die erstarrende Flüssigkeit eintauchenden Thermometer angezeigte höchste Temperatur wird als Ausgangspunkt für einen zweiten Versuch genommen, indem auch das äufsere Bad auf diese Temperatur gebracht und abermals feste Subtanz in den geschmolzenen Körper eingeführt wird. Dieses Verfahren wird so lange fortgesetzt, als noch ein Erstarren erfolgt und die dabei zuletzt beobachtete höchste Temperatur als Erstarrungspunkt betrachtet. In dieser Weise ergab sich für den in Schwefelkohlenstoff *unlöslichen Schwefel*, wie er durch Erschöpfung von Schwefelblumen erhalten wurde, der Erstarrungspunkt zu 114·3°, bei welcher Temperatur er auch geschmolzen war. Für den *oktaëdrischen Schwefel* liegt der Erstarrungspunkt höher, wenn die Schmelzung bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird: nach dem Schmelzen bei 121° findet man 117·4°, bringt man die Flüssigkeit auf 144°, so findet man 113·4° und nach 5 Minuten langem Erhitzen auf 170° findet man 112·2° als Erstarrungstemperatur. Die letzte Temperatur steigt rasch auf 114·4°, den Erstarrungspunkt des zwischen 200 und 447 erhitzten Schwefels, welcher zugleich dem unlöslichen Schwefel zukommt. Bei dem *prismatischen* Schwefel hängt die Erstarrungstemperatur von dem vorhergehenden Zustand ab. Ist er aus unlöslichem Schwefel entstanden, so verhält er sich wie dieser; läfst man ihn jedoch wiederholt schmelzen und erstarren, ohne die Schmelztemperatur viel zu überschreiten, so kann der Erstarrungspunkt sich um mehr als 1° erheben. Ist er aus oktaëdrischem Schwefel entstanden, so hängt der Erstarrungspunkt von der Temperatur ab, auf welche man ihn gebracht hat. Entstammt er einem auf 170° erhitzten Schwefel, dessen Erstarrungstemperatur bei 112·2° liegt und der gegen 120 bis 123° geschmolzen worden ist, so steigt die Erstarrungstemperatur nach jedem Erstarren und Schmelzen schrittweise, bis sie wieder gleich 117·4° geworden ist. Weicher Schwefel, Schwefelblumen und Stangenschwefel stehen in ihrem Verhalten zwischen dem unlöslichen und oktaëdrischen Schwefel, welche beide in ihnen enthalten sind.

C. G. Müller (1) hat durch *Einleiten von Wasserdampf in Salzlösungen* die letzteren bis nahe zu ihrem *Siedepunkte* erhitzt. Verschieden concentrirte Chlorcalciumlösungen besafsen die Siedepunkte 104°, 122·5°, 127°, 150·5° und wurden durch Wasserdampf von 100° auf 103°, 121·5°, 125°, 147·5° gebracht. Concentrirte Lösungen von SO_4Na_2, NaCl, NO_3K mit den Siedepunkten 104·5°, 110°, 114·5° erwärmte Wasserdampf auf 104°, 109°, 112·5°. Eine alkoholische Lösung von essigs. Kalium mit dem Siedepunkte 87° wurde durch Alkoholdämpfe von 78·3° auf 84° erhitzt. Erwärmt man ein mit Chlorcalciumlösung befeuchtetes Thermometer über der Flamme auf 100° und bringt es in Wasserdampf, so zeigt es nicht 100°, sondern den Siedepunkt der Lösung, mit der es befeuchtet ist, bis das Salz fortgespült ist. Füllt man ein Probirgläschen zu einem Drittel mit Wasser, befeuchtet es mit conc. Chlorcalciumlösung und erhitzt es über einer Flamme zum Sieden, so beginnt bei dem nachherigen Einstecken des Röhrchens in den Dampfraum eines Kolbens mit siedendem Wasser ein heftiges Sieden im Röhrchen, welches etwa eine Minute anhält. Die Absorption des Wasserdampfs durch die Salzlösungen ist begründet in einer anziehenden Wirkung der Salzmoleküle auf die Wassermoleküle. Dafs die durch Einleiten von Wasserdampf hervorgebrachte Temperatur ein wenig unter dem Siedepunkte der betreffenden Lösung liegt, ist auf die abkühlende Wirkung des im Ueberschusse durchstreichenden Dampfes zurückzuführen, weshalb auch bei starkem Dampfstrome die Temperatur niedriger steht als bei schwachem. — Bezüglich der *Temperatur des aus Salzlösungen entweichenden Dampfs* widerspricht Müller der durch Magnus und Wüllner verbreiteten Ansicht, dafs die Dampftemperatur der Temperatur der Lösung nahe kommen müsse. Wenn der von aufsen durch die Flüssigkeit getriebene Wasserdampf von 100° die obige Chlorcalciumlösung auf 147·5° erwärmt, so liegt die Annahme nahe, dafs sich der in der Flüssigkeit selbst bildende

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1629.

Dampf ebenso verhält. Dafür sprechen noch folgende Thatsachen: 1) Es beginnt das Sieden, d. h. das Aufwallen durch die bis zur Oberfläche aufsteigenden und dort zerplatzenden Dampfblasen, schon unter der Maximaltemperatur und steigt dann langsam auf dieselbe. Eine bei 126° siedende Chlorcalciumlösung z. B. kocht bei 110° bereits vollständig und die Temperatur steigt in etwa 30 Secunden auf 126°. 2) Bei schwachem Sieden zeigen hochsiedende Salzlösungen eine höhere Temperatur als bei heftigem Sieden. Die oben erwähnte Chlorcalciumlösung zeigt bei starkem Sieden nur 126°, bei ganz schwachem Sieden aber 127·5° Siedetemperatur. Wenn man unter der lebhaft siedenden Lösung die Flamme fortnimmt, so sieht man das Thermometer um 1° bis 1·5° steigen. Diese Erscheinungen erklären sich dadurch, dafs der beim Sieden der Salzlösungen aufsteigende Wasserdampf nur eine Temperatur von 100° hat, zum Theil absorbirt wird und dadurch die Temperatur der Flüssigkeit erhöht; ein starker Dampfstrom wirkt etwas abkühlend. Es spielen also die beim Sieden in der Flüssigkeit aufsteigenden Dampfblasen genau dieselbe Rolle, wie von aufsen eingeleiteter Dampf. — Die wahre Temperatur des Wasserdampfs ist uns unbekannt, denn die Glasmoleküle des Thermometers verdichten Wassergasmoleküle, ähnlich wie die Moleküle des gelösten Salzes es thun. Es ist ja auch die bekannte Thatsache, dafs destillirtes Wasser in Glaskolben oft 103° während des Siedens zeigt, auf die anziehende Kraft der Glaswände zurückgeführt. Consequenterweise mufs das Glas der Thermometerkugel ebenso wirken, und thatsächlich beobachtet man das abtropfende condensirte Wasser.

N. Flawitzky (1) hat aus der Formel der mechanischen Wärmetheorie die empirisch von Bourdin aufgestellte Formel $T = C \sqrt{d}$ abgeleitet, in welcher die directe Proportionalität zwischen den absoluten *Siedetemperaturen* T homologer Kohlenwasserstoffe sowie Aether und den Quadratwurzeln aus deren Dampfdichten d einen Ausdruck findet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1607 (Corresp.).

J. Moutier (1) giebt thermodynamische Betrachtungen über die bei der nämlichen Temperatur von flüssigem Wasser und von Eis ausgesandten *Dämpfe* (2).

D. Gernez (3) hat Seine (4) Untersuchungnn über die Verdampfung überhitzter Flüssigkeiten ausführlich mitgetheilt.

W. Kirchmann (5) brachte in gleichgearbeitete gleich grofse Gläser gleiche Mengen von Campher, liefs in vier derselben atmosphärische Luft und füllte vier andere mit Kohlensäure. Nachdem alle 8 Gläser einige Wochen lang gleichmäfsig denselben Temperaturschwankungen ausgesetzt worden waren, fanden sich die mit Luft gefüllten Gläser mit dicken Campherschichten bedeckt, während die mit Kohlensäure gefüllten den Campher am Boden fast intact enthielten und die Wände nur mit einem geringen Anflug von Campherkrystallen überzogen waren. Hiernach wird die *Verdunstung* durch die Qualität des Gases wesentlich mitbedingt, wie ja auch die Art der Flüssigkeiten bei Auflösungen fester Körper von entscheidender Bedeutung ist. Bei fortgesetzten Untersuchungen stellte sich heraus, dafs die Kohlensäure ein relativ schlechteres Verdunstungsmittel als Luft ist für die Terpene, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, dagegen ein besseres für Aethyläther, Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol und für Wasser. Ueberhaupt erwies sich trockene Kohlensäure als ein vorzügliches Mittel, um frisch destillirte ätherische Oele vom aufgelösten Wasser zu befreien. Dem Chlorwasser, selbst wenn es nicht gesättigt ist, wird von Luft Chlor entzogen; aber beim Durchleiten von kaum mehr als einem Volum Kohlensäure wird auch das stärkste Chlorwasser vollständig entchlort.

H. C. Dibbits (6) hat durch Versuche über das *Sättigen der Luft mit Wasserdampf* gefunden, dafs Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist, beim Streichen durch Wasser mit einer Geschwindigkeit, welche wenigstens bis zu

(1) Instit. 1876, 180. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 110. — (3) Ann. chim. phys. [5] **7**, 113 bis 131. — (4) Jahresber. f. 1874, 14. — (5) Arch. Pharm. [3] **9**, 423 bis 427. — (6) Zeitschr. anal. Chem. **15**, 121 bis 145.

30 l in der Stunde gesteigert werden kann, sich bei der Temperatur dieses Wassers vollkommen mit Wasserdampf sättigt; und dafs die vorher getrocknete Luft sich ebenfalls mit Wasserdampf sättigt, wenn sie einfach über das Wasser hinstreicht, falls nur die Oberfläche des Wassers im Verhältnifs zur Geschwindigkeit des Luftstroms nicht allzu klein ist. Derselbe hat unter Berücksichtigung der einschlägigen Untersuchungen verschiedener Forscher und absonderlich mit Zugrundelegung der Spannungstabellen von Magnus (1) und von Regnault (2) nachstehende Tabelle berechnet für das

Gewicht des Wasserdampfs in 1 l gesättigter Luft.

Temperatur	Wasserdampf in mg nach Magnus	Wasserdampf in mg nach Regnault	Temperatur	Wasserdampf in mg nach Magnus	Wasserdampf in mg nach Regnault
— 20°	1·046	1·058	+ 11°	9·919	9·961
— 19	1·136	1·146	12	10·563	10·600
— 18	1·234	1·241	13	11·243	11·275
— 17	1·338	1·342	14	11·960	11·987
— 16	1·450	1·450	15	12·716	12·738
— 15	1·571	1·567	16	13·514	13·531
— 14	1·701	1·693	17	14·355	14·366
— 13	1·839	1·829	18	15·240	15·246
— 12	1·988	1·975	19	16·171	16·172
— 11	2·147	2·131	20	17·152	17·147
— 10	2·317	2·299	21	18·184	18·173
— 9	2·499	2·481	22	19·268	19·252
— 8	2·694	2·676	23	20·408	20·386
— 7	2·901	2·886	24	21·605	21·578
— 6	3·122	3·112	25	22·861	22·830
— 5	3·358	3·355	26	24·180	24·144
— 4	3·610	3·617	27	25·564	25·524
— 3	3·878	3·898	28	27·016	26·971
— 2	4·163	4·201	29	28·537	28·488
— 1	4·466	4·527	30	30·131	30·079
0	4·788	4·868	31	31·801	31·746
+ 1	5·131	5·209	32	33·549	33·492
2	5·495	5·570	33	35·378	35·320
3	5·881	5·953	34	37·292	37·232
4	6·291	6·359	35	39·294	39·232
5	6·725	6·789	36	41·387	41·324
6	7·185	7·246	37	43·574	43·511
7	7·672	7·730	38	45·838	45·797
8	8·188	8·242	39	48·244	48·185
9	8·733	8·784	40	50·735	50·677.
10	9·310	9·356			

(1) Pogg. Ann. 61, 247. — (2) Mémoires de l'Institut de France 21, 624.

H. C. Dibbits (1) fand bei weiteren Versuchen über das *Trocknen der Luft*, dafs Chlorcalcium die Luft um so schlechter trocknet, je wärmer es ist. Wenn feuchte Luft über Chlorcalcium getrocknet wird, so enthält 1 l derselben nach dem Trocknen bei 0° noch 0·3, bei 15° noch 1·0, bei 30° sogar noch 3·3 mg Wasserdampf. Concentrirte Schwefelsäure, welche nicht mehr als 1/2 Molekül (8·4 Proc.) Wasser enthält, trocknet bei allen Lufttemperaturen bis etwa 25° die Luft so vollständig aus, dafs 100 l mittels derselben getrocknete Luft an Phosphorsäureanhydrid nur noch 0·0002 g Wasser abgeben. Die Menge Wasserdampf, welche 1 l durch Schwefelsäure bei 50° getrocknete Luft noch enthält, beträgt viel weniger als 0·0001 g. Bezüglich der Frage, ob Phosphorsäureanhydrid die Luft absolut trocknet, läfst sich sagen, dafs, wenn diefs nicht der Fall sein sollte, jedenfalls die in 1 l zurückgelassene Wasserdampfmenge nur einen äufserst kleinen Bruchtheil von 1 mg beträgt.

C. Voit (2) macht auf einschlägige, von Ihm (3) in Gemeinschaft mit E. Voit und J. Forster ausgeführte Bestimmungen des von der Luft aufgenommenen und bis auf 0·53 Proc. wieder an Schwefelsäure abgegebenen Wasserdampfes aufmerksam.

M. Avenarius (4) hat nach den Ursachen geforscht, welche die *kritische Temperatur* bedingen (5). Immerhin ist die Frage berechtigt, ob nicht z. B. die dampfförmige Kohlensäure (6) bei ihrer kritischen Temperatur von 31·1° unter noch höherem Druck als 400 atm doch noch in flüssige übergehe. Um daher von der Wahrscheinlichkeit des Bestehens der kritischen Temperatur bis zur Gewifsheit zu gelangen, hat Derselbe folgendermafsen geschlossen: Giebt es in Wirklichkeit eine Temperatur, bei welcher unabhängig vom Drucke die Flüssigkeit immer verdampft, so mufs die Cohäsion der Flüssigkeitsmoleküle bei dieser Tempe-

(1) Zeitschr. anal. Chem. **15**, 145 bis 170. — (2) Zeitschr. anal. Chem. **15**, 432. — (3) Zeitschr. f. Biologie 1875, **11**, 161. — (4) Petersb. Acad. Bull. **22**, 378. — (5) Siehe Andrews, Jahresber. f. 1870, 27, 30. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1870, 26.

ratur der Cohäsion der (relativ freien) Dampfmoleküle gleich werden. Da aber das Mafs der Differenz dieser zwei Arten der Cohäsion durch die innere latente Wärme gegeben wird, so mufs, wenn unter ϱ die innere latente Wärme verstanden wird, die Gleichung $\varrho = 0$ die Bedingung darstellen, welcher die kritische Temperatur genügt. Auf Grund der von Regnault gegebenen Versuchsresultate wurden von Avenarius (1) für 4 Flüssigkeiten die betreffenden Gleichungen gebildet, und da die aus denselben bestimmten kritischen Temperaturen mit denjenigen, welche der Versuch gab, vollständig übereinstimmten, so wird die Thatsache des Bestehens des kritischen Punkts als bewiesen zu betrachten sein. Bezüglich der Frage, ob die kritische Temperatur eines Körpers durch die Gleichheit der Dichtigkeit desselben im flüssigen und dampfförmigen Zustande bedingt sei, ist nun Avenarius durch an Aether angestellte Versuche zu dem Schlufs gelangt, dafs die specifischen Volume von Flüssigkeit und Dampf bei der kritischen Temperatur nicht durchaus als gleich zu betrachten sind.

T. Andrews (2) hat weitere, die *Kohlensäure* anlangende Versuchswerthe Seiner (3) Untersuchungen über den *Gaszustand* mitgetheilt. Er spricht das allgemeine Resultat aus, dafs für den gewöhnlichen Gaszustand das Gay-Lussac'sche Gesetz nicht zutrifft, weder bei constantem Druck noch bei constantem Volum, sondern dafs die Wärmeausdehnung eines Körpers in dem gewöhnlichen Gaszustand, mag man sie nun messen durch die Vergröfserung des Volums bei constantem Druck, oder durch den Zuwachs an elastischer Kraft unter constantem Volum, keine einfache Function des anfänglichen Volums oder der anfänglichen elastischen Kraft, sondern eine complexe Function ist, welche sich mit der Temperatur ändert.

D. Mendelejeff (4) bespricht die Abweichungen von den auf die Gase bezüglichen Gesetzen.

(1) Petersb. Acad. Bull. **22**, 378. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 455 bis 459; Am. Chemist **7**, 99. — (3) Jahresber. f. 1875, 28. — (4) Compt. rend. **82**, 412.

V. Hemilian (1) hat in Gemeinschaft mit D. Mendelejeff und S. Bogusky Versuche über die *Zusammendrückung von Gasen* angestellt, wonach bei einer Druckänderung von 2200 mm bis 20 mm für *Luft*, *Kohlensäure* und *schweflige Säure* sowohl positive wie negative, für den Wasserstoff dagegen nur positive Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetz stattfinden. Es wurden negative Abweichungen, d. h. eine gröfsere Zusammendrückung als dem Gesetz von Mariotte entspräche, beobachtet für Luft, CO_2 und SO_2 bei Drucken über 1 atm, und positive für Luft zwischen 20 und 650 mm, für Kohlensäure zwischen 20 und 180 mm, für SO_2 von 20 bis 60 mm (vgl. Amagat, dieser Bericht, unten). — D. Mendelejeff und V. Hemilian (2) machen dann nähere Angaben über die Anstellung der Versuche und sind durch das Auffinden positiver und negativer Abweichungen für ein und dasselbe Gas je nach der absoluten Gröfse des angewandten Druckes und die nahe Uebereinstimmung der Versuchsergebnisse überzeugt worden, dafs letztere nicht von irgend einer constanten Fehlerquelle der Untersuchungsmethoden beeinflufst werden, sondern in der Natur der untersuchten Gase selbst begründet sind. (Vgl. die abweiweichenden Versuchsergebnisse von Amagat im nächstfolgenden Artikel.)

E. H. Amagat (3) hat im Gegensatz zu Mendelejeff und Kirpitschoff (4) gefunden, dafs *Luft* unter dem sehr geringen Druck von 6·5 bis 10·5 mm Quecksilberhöhe dem Mariotte'schen *Gesetz* mit vollkommener Strenge folgt (5). Im Mittel von 41 Versuchsreihen ergab sich, wenn $v' > v$, $\frac{p\,v}{p'v'} =$ 1·0014; in 36 derselben betrug die Abweichung von der Einheit höchstens 0·002. Besondere Sorgfalt wurde auf die genaue Messung der kleinen Drucke verwandt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1312 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1341. — (3) Ann. chim. phys. [5] 8, 270 bis 278; Compt. rend. 82, 914. — (4) Jahresber. f. 1874, 28; vgl. auch diesen Bericht oben. — (5) Vgl. auch Amagat, Jahresber. f. 1872, 40.

S. v. Wroblewski (1) hat die *Diffusion der Gase durch absorbirende Substanzen* untersucht. Da dieselbe in hohem Grade von der Absorption der ersteren durch letztere abhängig ist, für die Absorption aber das Henry'sche Gesetz gilt, dem zu Folge die von einer Flüssigkeit absorbirte Gasmenge dem Druck des Gases auf die Flüssigkeit proportional ist, so war ein ähnliches Gesetz auch für die Diffusion zu erwarten. In der That ergaben die Versuche mit Kautschuk, Kohlensäure und Wasserstoff, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher eine gegebene Gasmenge durch eine Kautschukmembran diffundirt, dem Drucke des diffundirenden Gases auf die Membran proportional ist. Dieses Gesetz wurde zwischen den Grenzen 740 bis 20 mm des wirksamen Druckes geprüft und gültig befunden. Es wurde auch für Gasgemische bestätigt, indem die angestellten Versuche ergaben, dafs die Geschwindigkeit, mit welcher ein Gasgemisch durch die Membran diffundirte, gleich war der Summe aus den Producten der Partialdrucke der einzelnen Bestandtheile und deren Diffusionsgeschwindigkeiten (2).

F. Bellamy (3) beschreibt unter dem Titel *Aufsaugung und Wanderung von Gasen* einige Beobachtungen des Durchgangs von Gasen, welche über Quecksilber abgeschlossen waren, durch die capillaren Röhren und Furchen von Baumwollschnur, Hanf, Heu, Binsenhalmen, dickem Zwirn, gestreifter Kautschukbänder und vieler anderen Körper. Stehen verschieden stark gespannte Mengen des nämlichen Gases durch solche Körper in Verbindung, so ändert sich das Quecksilberniveau erst dann nicht mehr, wenn beiderseitig der Druck gleich geworden ist. Stehen verschiedene Gase, wie Wasserstoff und Kohlensäure, etwa durch eine Baumwollschnur, welche in eine gebogene Glasröhre eingelegt ist, in Verbindung, so treten entgegengesetzte Bewegungen der beiden Gase ein, bis der Druck eines jeden

(1) Pogg. Ann. **158**, 539 bis 568; auch als Habilitationsschrift in Strafsburg erschienen 1876. — (2) Vgl. auch F. Exner, Jahresber. f. 1875, 30. — (3) Compt. rend. **83**, 669.

Gases auf beiden Seiten sich ausgeglichen hat; am schnellsten wandert der Wasserstoff.

A. Kundt (1) hat im Anschlufs an die Untersuchungen von Ihm und Warburg (2) über Reibung und Wärmeleitung verdünnter Gase, welche zeigten, wie verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Bewegungsgröfse durch Spuren gasiger Materie in der Zeiteinheit transportirt werden können, einen Apparat construirt zur *Demonstration der Reibung in einem sehr verdünnten Gas (Vacuum).* Derselbe benutzt die von Crookes (3) aufgefundene Bewegung, in welche leicht drehbare Körper in einem sehr gut evacuirten Raum durch Bestrahlung versetzt werden, als Triebkraft für eine untere Scheibe, deren Rotation sich dann auf eine obere überträgt, lediglich durch die Reibung der geringen Gasmenge, welche sich in dem möglichst gut evacuirten Raum befindet. Der durch eine Zeichnung veranschaulichte Reibungsapparat ist wie die gewöhnlichen Radiometer ganz in Glas eingeschlossen und von Dr. Geifsler in Bonn angefertigt.

Für die *Gleitung der Luft an Glas* ergab sich aus Beobachtungen von Kundt und Warburg (4) über die Abnahme der drehenden Schwingungen einer beweglichen Glasscheibe, welche in 0·11 cm bis 0·28 cm Entfernung von einer festen schwebte, der Werth $\lambda = 0{\cdot}0001 \,.\, \frac{760}{p}$ mm, wo p den Druck in Millimetern Quecksilber bedeutet, welcher zwischen 0·5 bis 8 mm betrug. Da die Transpirationszeit eines Gases durch ein Capillarrohr von dem Gleitungscoëfficienten abhängt, so hat sich E. Warburg (5) die Aufgabe gestellt, das vorstehende Resultat durch Transpirationsversuche zu prüfen. Ist μ' der ohne Berücksichtigung der Gleitung berechnete (scheinbare), μ der wahre Reibungsindex, R der Röhrenradius, so hat man $\frac{\mu}{\mu'} =$

(1) Pogg. Ann. **158**, 568 bis 572, 660. — (2) Jahresber. f. 1875, 38, 54. — (3) Jahresber. f. 1875, 58. — (4) Jahresber. f. 1875, 38. — (5) Pogg. Ann. **159**, 399 bis 415.

$1 + \frac{4\lambda}{R}$, wo λ der einem etwas kleineren als dem mittleren Druck p entsprechende Werth der Gleitungscoëfficienten sein würde. Die Berechnung der Transpirationsversuche nach dieser Gleichung lieferte für *Luft* λ = 0·0017 mm bei Drucken zwischen 33·8 und 43 mm, während die Schwingungsversuche λ = 0·0021 ergaben; für *Wasserstoff* λ = 0·0034 mm. Den *absoluten Reibungsindex der Luft* fand Warburg zu 0·0001845 bei 15°. Den Reibungscoëfficienten der Luft fand Er aus combinirten Versuchen bei Zimmertemperatur und 100° der 0·77ten, denjenigen des *Wasserstoffs* der 0·63ten Potenz der absoluten Temperatur proportional (1).

A. v. Obermayer (2) hat eine umfassende Untersuchung über die Abhängigkeit des Coëfficienten der inneren *Reibung der Gase* von der Temperatur mitgetheilt, welche bisher nur für Luft bestimmt worden war von O. E. Meyer (3) und von Obermayer (4). Folgende Zusammenstellung giebt die aus Obermayer's und aus Graham's Strömungsversuchen durch Capillaren abgeleiteten Resultate :

	Obermayer : Transpirations-coëfficient	Obermayer : Reibungscoëfficient bei 0°	Nach Graham's Transpirationsversuchen von O. E. Meyer (5) berechneter Reibungscoëfficient, bezogen auf Sauerstoff = 0·0001873
Sauerstoff	1·000	0·0001873	0·0001873
Luft	0·896	1678	1683
Stickoxyd	—	—	1645
Stickstoff	0·885	1659	1685
Kohlenoxyd	0·868	1625	1680
Kohlensäure	0·738	1383	1414
Stickoxydul	0·723	1353	1408

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 81 bis 84. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 433 bis 474. — (3) Jahresber. f. 1873, 16. — (4) Jahresber. f. 1875, 31; vgl. auch Puluj, Jahresber. f. 1874, 33. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 17.

	Obermayer: Transpirations-coëfficient	Obermayer: Reibungscoëfficient bei 0°	Nach Graham's Transpirationsversuchen von O. E. Meyer berechneter Reibungscoëfficient, bezogen auf Sauerstoff = 0·0001873
Chlorwasserstoff	—	—	0·0001379
Chlor	—	—	1287
Schweflige Säure	—	—	1225
Schwefelwasserstoff	—	—	1154
Sumpfgas	—	—	1040
Methylchlorid	—	—	1025
Aethylen	0·492	0·000922	966
Ammoniak	—	—	957
Cyan	—	—	948
Aethylchlorid	0·475	889	935
Methyläther	—	—	905
Wasserstoff	0·459	861	822.

Zum Vergleich der von verschiedenen Beobachtern gefundenen Transpirationscoëfficienten möge die nachfolgende Zusammenstellung dienen, die zum Theil schon von O. E. Meyer (1) gegeben wurde :

	Luft	O_2	H_2	CO_2
Graham (2)	1	1·113	0·488	0·840
Maxwell (3)	1	—	0·516	0·859
O. E. Meyer (1)	1	1·095	0·601	0·851
Lang (4)	1	—	—	0·880
Obermayer	1	1·116	0·518	0·824
Kundt u. Warburg (5)	1	—	0·488	0·804.

Bezüglich der Gröfse der Aenderung ihrer Reibungscoëfficienten mit der Temperatur lassen sich die Gase nahezu in dieselbe Reihe ordnen wie bezüglich der Gröfse ihrer Ausdehnungscoëfficienten :

(1) Jahresber. f. 1873, 16. — (2) In der im Jahresber. f. 1850, 98 angeführten Abhandlung. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1871, 44. — (4) In der im Jahresber. f. 1871, 47 angeführten Abhandlung. — (5) Jahresber. f. 1875, 34.

	Reibungscoëfficient nach Obermayer	Ausdehnungscoëfficient nach Regnault
Luft	η = 0·0001678 (1 + 0·003665 t)$^{0.76}$	0·003671
Wasserstoff	0861 (1 + 0·003665 t)$^{0.70}$	0·003661
Sauerstoff	1878 (1 + 0·003665 t)$^{0.80}$	—
Kohlenoxyd	1625 (1 + 0·003665 t)$^{0.74}$	0·003669
Aethylen	0922 (1 + 0·003665 t)$^{0.96}$	—
Stickstoff	1559 (1 + 0·003665 t)$^{0.74}$	—
Stickoxydul	1353 (1 + 0·003719 t)$^{0.98}$	0·003719
Kohlensäure	1383 (1 + 0·003701 t)$^{0.94}$	0·003710
Aethylchlorid	0889 (1 + 0·003900 t)$^{0.98}$	—

Der Reibungscoëfficient der permanenten Gase ist nach diesen Versuchen nahezu der Potenz $^3/_4$, jener der coërcibeln Gase nahe der Potenz 1 der absoluten Temperatur proportional. Für Temperaturen zwischen 150 und 300° ergab Luft dieselben Werthe des Exponenten wie zwischen den niederen Temperaturen —21·5 und 53·5° (1); für Kohlensäure wurde eine langsame Abnahme des Exponenten mit der Temperatur aus den Versuchen gefolgert.

Aus den Reibungscoëfficienten ergeben sich die nachverzeichneten *mittleren Weglängen* (2) eines Moleküls :

	Obermayer	Stefan-Loschmidt	Maxwell-Graham
Luft	0·0000074 cm	71	83
Wasserstoff	144	139	153
Sauerstoff	79	74	87
Kohlenoxyd	73	65	81
Kohlensäure	49	50	56
Stickoxydul	48	42	56.

Auch J. Puluj (3) hat die Abhängigkeit der *Reibung der Gase* von der Temperatur aus 49 Versuchen mit *Luft*, 52 mit *Kohlensäure* und 48 mit *Wasserstoff* bestimmt. Setzt man y = a + bt, so findet sich : für Luft a = 0·03855, b = 0·00010213; für Kohlensäure a = 0·03118, b = 0·00010532; für Wasserstoff

(1) Vgl. Obermayer, Jahresber. f. 1875, 32. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 6. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) [illegible], 589 bis 628.

a = 0·01909, b = 0·000048388. Hiernach berechnen sich die Exponenten der absoluten Temperatur für Luft zu 0·722, für Kohlensäure zu 0·917, für Wasserstoff zu 0·693; wofür als Ausdehnungscoëfficienten nach Jolly angenommen wurden für Luft 0·003695, für CO_2 0·003706, für H_2 0·003656. Als sicher ist anzunehmen, dafs nicht bei allen Gasen die Reibung mit der Temperatur auf gleiche Weise sich ändert. Die Unterschiede mit den Resultaten von Obermayer (1) schreibt Puluj den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zu.

E. Wiedemann (2) hat die *Reibungscoëfficienten von Gasen bei verschiedenen Temperaturen* aus der Ausflufsgeschwindigkeit durch Capillarröhren abgeleitet. Dieselben sind in nachstehender Tabelle auf Luft bei 8° = 100 bezogen :

	8°	100°	184·5°
Luft	100	123·1	141·1
Kohlenoxyd	96·87	—	136·0
Kohlensäure	80·48	104·8	123·4
Stickoxydul	80·41	105·6	124·1
Aethylen	56·24	73·89	87·38.

Für Luft und Kohlenoxyd einerseits und andererseits für Kohlensäure und Stickoxydul, welchen letzteren gleiches Molekulargewicht zukommt, nimmt die Reibung mit steigender Temperatur in gleichem Verhältnifs ab. Drückt man in üblicher Weise den Reibungscoëfficienten η bei der Temperatur ϑ aus durch $\eta = \eta_0(1 + \alpha\vartheta)^n$, worin η_0 der Reibungscoëfficient bei 0° und α = 0·003665 ist, so ergeben sich die nachstehenden Werthe für den Exponenten n, welche nicht für alle Gase gleich sind und sich auch nicht für alle nach dem nämlichen Gesetz mit der Temperatur ändern, wie auch Obermayer (3) gefunden hat :

	0° bis 100°	0° bis 184·5°	100° bis 184·5°
Luft	0·7833		0·6701
Kohlenoxyd		0·6949	
Kohlensäure	0·9296		0·8024
Stickoxydul	0·9602		0·7874
Aethylen	0·9645		0·8224.

(1) Jahresber. f. 1875, 31; dieser Bericht S. 42. — (2) N. Arch. ph. nat. 56, 277 bis 281. — (3) Dieser Bericht S. 44.

J. Setschenow (1) hat die *Absorption der Kohlensäure durch Schwefelsäure* und deren Gemische mit Wasser bei 17° untersucht. Der Lösungscoëfficient der unverdünnten H_2SO_4, 0·932, liegt der entsprechenden Gröfse für Wasser (nach Bunsen 0·9519 bei 17°) so nahe, dafs an ihrer Gleichheit kaum zu zweifeln ist. Durch Verdünnung nehmen die Absorptionscoëfficienten anfangs sehr rasch ab, bis sie für $H_2SO_4 + H_2O$ ihren niedersten Werth 0·666 erreichen, um von hier an bei weiterer Verdünnung ganz langsam wieder zu steigen.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) haben die *Lösung von Gasen*, insbesondere von *Wasserstoff* und von *Kohlenoxyd im Eisen, Stahl, Gufseisen und Mangan* untersucht. Dieselben fassen die Hauptergebnisse folgendermafsen zusammen : 1) Geschmolzenes Gufseisen entwickelt bei der Berührung mit Kieselsäure oder mit Silicaten Kohlenoxyd, welches der Einwirkung des Kohleneisens auf die Kieselsäure entstammt. Dabei wird das Gufseisen ärmer an Kohlenstoff und reicher an Silicium. 2) Geschmolzenes Gufseisen löst beträchtliche Mengen Wasserstoffgas. Silicium vermindert die Löslichkeit, Mangan erhöht sie stark. 3) Kohlenoxyd ist viel weniger löslich als Wasserstoff in verschiedenen Gufseisensorten. Die Gegenwart von Mangan vermindert die Löslichkeit und kann sie ganz aufheben. 4) Die Gufseisensorten halten nach dem Erstarren Gase zurück, welche man durch Erhitzen nicht über 800° austreiben kann; oberhalb dieser Temperatur haben Reactionen zwischen den vorhandenen Elementen statt. Wasserstoff ist in beträchtlicherer Menge als Kohlenoxyd sowohl im festen wie im geschmolzenen Gufseisen; manganhaltige Gufseisen halten mehr Wasserstoff zurück als gewöhnliche. 5) Stahl löst merklich weniger Gas als Gufseisen. Wasserstoff ist darin ebenfalls in stärkerem Verhältnifs als Kohlenoxyd. 6) Weiches Eisen dagegen löst mehr Kohlenoxyd als Wasserstoff. 7) Die Bestimmung der Löslich-

(1) Petersb. Acad. Bull. 22, 102 bis 107. — (2) Ann. chim. phys. [5] 7, 155 bis 177.

keit des Kohlenoxyds im Eisen, Stahl oder Gufseisen in Drahtform oder in kleinen Stücken kann in der Kälte ausgeführt werden durch die Einwirkung von feuchtem Quecksilberdichlorid im luftleeren Raum. Man stellt so die Temperaturgrenze fest, welche nicht überschritten werden darf, wenn man nicht diejenigen Gase, welche chemischen Reactionen entstammen, der Löslichkeit zuschreiben will. 8) Bei der Untersuchung der Löslichkeit des Wasserstoffs in fadenförmigem Eisen und dann auch in sehr fein zertheiltem (pyrophorischem) Eisen wurde die neue Beobachtung gemacht, dafs feinzertheiltes Eisen, nach Entfernung von allem condensirtem Gas, das Wasser zersetzt, langsam bei gewöhnlicher Temperatur und rasch bei 100°, um so schneller, je feiner zertheilt es ist.

R. Godeffroy (1) macht in einer Mittheilung über die Silicowolframate des Cäsiums und Rubidiums (2) darauf aufmerksam, dafs beinahe sämmtliche einfache *Salze des Cäsiums und Rubidiums* bedeutend leichter *löslich*, dagegen alle Doppelsalze bedeutend schwerer löslich sind, als die entsprechenden Salze der *übrigen Alkalimetalle*, und giebt eine betreffende vergleichende Zusammenstellung.

W. Alexejeff (3) hat gefunden, dafs die *Löslichkeit* von *Amylalkohol, Butylalkohol* und *Essigäther* in *Wasser* mit steigender Temperatur abnimmt, welche Erscheinung Er auf die Bildung unbeständiger Hydrate zurückführt. *Phenol*, dessen Hydrate beständig sind, wird mit zunehmender Temperatur in gröfseren Mengen aufgenommen. Die Löslichkeit des Wassers in Amylalkohol, Aether, Butylalkohol und Essigäther nimmt dagegen mit steigender Temperatur zu, was darauf hinweise, dafs die Lösungen von Wasser in besagten Substanzen entweder keine Hydrate enthalten, oder dafs letztere unter diesen Bedingungen beständig sind.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1865. — (2) Siehe diesen Bericht bei unorgan. Chemie. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1442 (Corresp.).

J. G. Grenfell (1) ist durch Untersuchungen über *übersättigte Salzlösungen* zu folgenden Ergebnissen gelangt: 1) Luft und Staub wirken auf einige übersättigte Lösungen nicht ein. 2) Die Sulfate sind am empfindlichsten. Setzte man eine reine Glasplatte eine halbe Stunde der Luft des Laboratoriums aus, so krystallisirten fast alle darauf gebrachten Tropfen von Natriumsulfat sofort, während die frisch gereinigte Platte unwirksam ist. 3) Doch bleiben die Sulfate ungeändert an dem Staub der freien Luft und gewöhnlicher Zimmer. 4) Wasserfreie oder modificirte Salze, welche mitunter neu sind, werden erzeugt durch die freiwillige Verdampfung von Lösungstropfen. 5) Es können Tropfen auf ihrer Oberfläche rasch mit Krystallen des nämlichen Salzes berührt werden ohne zu krystallisiren. 6) Schmierige Oberflächen, auch Häutchen oder Körnchen, haben keine Wirkung. 7) Die Gestalt des Gefäßes hat manchmal einen Einfluß auf die Möglichkeit, übersättigte Lösungen zu erhalten. 8) Luft und schmutzige Oberflächen wirken auf Salze, welche offenbar nicht in der Luft vorkommen. 9) Das Kratzen auf einer harten Oberfläche kann in besonderen Fällen eine Krystallisation verursachen.

Fr. Guthrie (2) hat Seine (3) Versuche über *Kryohydrate* und Kryogene fortgesetzt und auch auf Salzmischungen ausgedehnt. Die Lösungen der letzteren in den durch die Formeln ausgedrückten Verhältnissen wurden bis zur beginnenden Krystallisation abgedunstet und dann bis zum Trockenwerden abgekühlt, unter Beobachtung der für diese Bildung des Kryohydrats erforderlichen Temperatur. Die Temperatur als Kryogen ist die niederste, welche beim Mengen des Salzgemisches mit Schnee oder gestoßenem Eis in verschiedenen Gewichtsverhältnissen beobachtet wurde. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt:

(1) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 124 bis 131. — (2) Phil. Mag. [5] **1**, 49 bis 60. — (3) Jahresber. f. 1874, 41; f. 1875, 66, 67.

Gemischte Salze		Erstarrungstemperatur jedes Bestandtheils als Kryohydrat		Temperatur der schliefslichen Erstarrung der Mischung als Kryohydrat	Temperatur durch die Mischung als Kryogen
(a)	(b)	(a)	(b)	(a + b)	(a + b)
KNO_3	+ $NaNO_3$	— 2·6	— 17·5	— 17	— 16·8
KCl	+ NaCl	— 11·4	— 22·0	— 21	— 21·8
KCl	+ NH_4Cl	— 11·4	— 15·0	— 17	— 18
$Ba(NO_3)_2$	+ $Sr(NO_3)_2$	— 0·8	— 6·0	— 4·8	— 5·8
$BaCl_2$	+ $SrCl_2$	— 8·0	— 17·0	— 18	— 16·7
$(NH_4)_2SO_4$	+ Na_2SO_4	— 17·0	— 0·7	— 7	— 16.
2 KNO_3	+ Na_2SO_4	— 2·6	— 0·7	— 5	
2 $NaNO_3$	+ K_2SO_4	— 17·5	— 1·2	— 5	
K_2SO_4	+ 2 NaCl	— 1·2	— 22·0	— 12·5	

F. Guthrie (1) hat ferner die *Ausscheidung* von *Eis* oder eines *Hydrats* oder von *wasserfreiem Salz* aus Salzlösungen unterhalb 0° untersucht, unter Beobachtung besonderer Vorsicht gegen Uebersättigung der Lösungen insbesondere mit Eis. Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Versuchsergebnisse.

NaCl Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	99	— 0·3°	Eis
2	98	— 0·9	"
3	97	— 1·5	"
4	96	— 2·2	"
7	93	— 4·2	"
10	90	— 6·6	"
13	87	— 9·1	"
15	85	— 11·0	"
16	84	— 11·9	"
19	81	— 15·5	"
20	80	— 17·0	"
22	78	— 20·0	"
23·6	76·4	— 22·0	Kryohydrat
25	75	— 12·0	Subkryohydrat
26·27	73·73	0·0	NaCl
26·5	73·5	+ 25·0	"
26·8	73·2	+ 40·0	"

(1) Phil. Mag. [5] 1, 354 bis 369 u. 446 bis 455; 2, 211 bis 225.

NH_4Cl Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	99	— 0·4°	Eis
3	97	— 1·6	„
5	95	— 3·1	„
7	93	— 4·6	„
10	90	— 7·1	„
13	87	— 9·9	„
15	85	— 12·0	„
16	84	— 13·0	„
17	83	— 14·0	„
18	82	— 15·0	„
19	81	— 15·8	„
19·27	80·73	— 16·0	Kryohydrat
20	80	— 15	NH_4Cl
22	78	— 5	„
23·2	76·8	— 0	„
25	75	+ 8	„
30	70	+ 32	„

KNO_3 Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	99	— 0·1°	Eis
2	98	— 0·3	„
3	97	— 0·7	„
4	96	— 1·1	„
5	95	— 1·5	„
7	93	— 2·2	„
8·5	91·5	— 2·6	„
10	90	— 2·9	„
11·2	88·8	— 3·0	Kryohydrat
12	88	0·0	KNO_3
13	87	+ 2·0	„
15	85	+ 6·0	„
20	80	+ 14·0	„
25	75	+ 21·0	„
35	65	+ 35·0	„
40	60	+ 41·0	„

$CaCl_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
1	99	— 0·2°	Eis
2	98	— 0·5	„

$CaCl_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
3	97	— 1·1°	Eis
4	96	— 1·6	"
5	95	— 2·1	"
7	93	— 3·3	"
10	90	— 5·5	"
15	85	— 10·5	"
20	80	— 17·5	"
28	72	— 27·5	Kryohydrat
36·45	73·5	— 37	Unbekanntes Hydrat
39	61	0	$CaCl_2 + 6\,H_2O$
45	55	+ 15·5	"

HCl Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers	Gröfste Kälte als Kryogen (1)
1	99	— 0·7°	Eis	
2	98	— 2·0	"	
3	97	— 3·6	"	— 2·0°
4	96	— 5·3	"	
5	95	— 7·0	"	— 2·6
6	94	— 9·0	"	
7	93	— 11·5	"	— 4·0
8	92	— 14·0	"	
9	91	— 17·0	"	— 4·6
10	90	— 20·5	"	— 4·9
12	88	— 27·0	"	— 6·2
14	86	— 35·0	"	— 7·6
16	84	— 45·0	"	— 8·0.

KBr Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	90	— 3°	Eis
20	80	— 7·1	"
30	70	— 12·0	"
32·15	67·9	— 13·0	Kryohydrat
33	67	— 9·8	KBr
34	66	— 5·0	"
35·03	65	0	"
39·7	60·3	+ 20	"
43·2	56·8	+ 40	"

(1) D. h. niedrigste Temperatur, welche sich beim Mischen mit Eis erhalten läfst; vgl. Jahresber. f. 1875, 66.

KJ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	90	− 2·2°	Eis
20	80	− 5·1	"
30	70	− 9·0	"
40	60	−14·4	"
52·07	47·93	−22	Kryohydrat
55·93	44·07	0	KJ
58·9	41·1	+20	"
61·4	38·6	+40	"

NaJ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	− 0·7°	Eis
10	90	− 2·1	"
15	85	− 3·9	"
20	80	− 6·0	"
25	75	− 8·5	"
30	70	−11·8	"
35	65	−15·2	"
40	60	−20·5	"
45	55	−26·0	"
49·2	50·8	−30·0	Kryohydrat
50	50	−29·5	Subkryohydrat
55	45	−20·0	Subkryohydrat
60	40	−14·7	"
61·6	38·4	0·0	NaJ
63·6	36·4	+18	"

$(NH_4)_2SO_4$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	90	− 2·6°	Eis
20	80	− 6·0	"
28·6	71·4	−10·8	"
40	60	−16·0	"
41·7	58·3	−17·0	Kryohydrat
41·9	58·1	0·0	$(NH_4)_2SO_4$
43·2	56·8	+19·0	"

NH_4NO_3 Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	90	— 3·5°	Eis
20	80	— 7·0	„
30	70	—11·5	„
40	60	—17·0	„
43·7	56·3	—17·2	Kryohydrat
47	53	—12·0	NH_4NO_3
51	49	— 5·7	„
54·1	45·9	0·0	„
56·5	43·5	+18·1	„

$MgSO_4$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	— 0·6°	Eis
10	90	— 1·5	„
15	85	— 3·0	„
20	80	— 4·8	„
21·86	78·14	— 5·0	Kryohydrat
21·9	78·1	0·0	$MgSO_4 + 7 H_2O$
25	75	+15·0	„
30	70	+31·0	„

$AgNO_3$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
10	90	— 0·8°	Eis
20	80	— 2·7	„
30	70	— 4·7	„
40	60	— 6·0	„
48·3	51·7	— 6.5	Kryohydrat
50	50	— 5·5	$AgNO_3$
53	47	— 2·2	„
55	45	0·0	„
69·4	30·4	+19·5	„

$BaCl_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungs-temperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	— 0·9°	Eis
10	90	— 2·2	„
15	85	— 4·0	„

$BaCl_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
20	80	− 6·0	Eis
21·83	78·17	− 7·5	Kryohydrat
23·98	76·02	0·0	$BaCl_2 + H_2O$
30	70	+25	„

$FeSO_4$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	− 0·2°	Eis
10	90	− 0·8	„
14·5	85·5	− 2·0	Kryohydrat
14·9	85·1	0·0	$FeSO_4 + 7 H_2O$

$NaNO_3$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	− 2°	Eis
10	90	− 4·2	„
15	85	− 6·3	„
20	80	− 8·4	„
25	75	−10·8	„
30	70	−13	„
35	65	−15·5	„
40·80	59·2	−17·5	Kryohydrat
42·34	57·66	0	$NaNO_3$ oder Subkryohydrat

$Pb(NO_3)_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	− 0·3°	Eis
10	90	− 0·5	„
15	85	− 0·7	„
20	80	− 1·2	„
26·23	73·77	− 2·5	Kryohydrat
29·89	70·11	0·0	$Pb(NO_3)_2$

$Sn(NO_3)_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	− 0·5°	Eis
10	90	− 1·2	„
15	85	− 2·3	„
20	80	− 3·8	„
26	74	− 6	Kryohydrat
29·62	70·38	0·0	$Sn(NO_3)_2$

$Ca(NO_3)_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur des festen	Beschaffenheit Körpers
5	95	— 1·1°	Eis
10	90	— 2·3	"
15	85	— 4·2	"
20	80	— 6·5	"
25	75	— 9·3	"
30	70	—12·9	"

$NaC_2H_3O_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur des festen	Beschaffenheit Körpers
5	95	— 2·2°	Eis
10	90	— 5·1	"
15	85	— 9·1	"
20	80	—14·0	"
22	78	—16·0	"
23·3	76·7	—18·0	Kryohydrat
26·6	73·4	0·0	$NaC_2H_3O_2 + ?H_2O$

$KC_2H_3O_2$ Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur des festen	Beschaffenheit Körpers
5	95	— 2°	Eis
10	90	— 4·6	"
15	85	— 7·4	"
20	80	—11·2	"
25	75	—16	"
30	70	—22·5	"

$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Zucker) Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc	Entstehungstemperatur des festen	Beschaffenheit Körpers
5	95	— 0·3°	Eis
10	90	— 0·5	"
15	85	— 0·9	"
20	80	— 1·3	"
25	75	— 1·8	"
30	70	— 2·4	"
35	65	— 3·2	"
40	60	— 4·1	"
45	55	— 5·4	"
50	50	— 7·0	"
51·33	48·6	— 8·5	Kryohydrat
67·4	32·67	0.0	$C_{12}H_{22}O_{11}$

$C_3H_8O_3$ (Glycerin) Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur des festen Körpers	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	— 0·8°	Eis
10	90	— 2·0	„
15	85	— 3·3	„
20	80	— 5·0	„
25	75	— 6·2	„
30	70	— 8·8	„
35	65	—11·5	„
40	60	—13·9	„
45	55	—16·7	„

$C_4H_6O_6$ (Weinsäure) Gew.-Proc.	H_2O Gew.-Proc.	Entstehungstemperatur des festen Körpers	Beschaffenheit des festen Körpers
5	95	— 0·7°	Eis
10	90	— 1·4	„
15	85	— 2·5	„
20	80	— 3·7	„
25	75	— 4·7	„
30	70	— 6·3	„
35	65	— 7·6	„
40	60	—10·1	„
45	55	—13	„

Bezüglich der Eisausscheidung aus Lösungen gemischter Salze wurden folgende Beobachtungen gemacht :

Lösungen mit 20 Proc. fester Körper :

$AgNO_3$	20 g	gab Eis bei —4·8°
NH_4NO_3	10	
H_2O	120	
$AgNO_3$	20	„ „ „ —5·0
NH_4NO_3	20	
H_2O	160	
$AgNO_3$	20	„ „ „ —5·5
NH_4NO_3	30	
H_2O	200	
$AgNO_3$	10	„ „ „ —5·8
NH_4NO_3	20	
H_2O	120	

Lösungen mit 30 Proc. fester Körper :

$AgNO_3$	30 g	gab Eis bei —6·8°
NH_4NO_3	15	
H_2O	105	
$AgNO_3$	30	„ „ „ —8·0
NH_4NO_3	30	
H_2O	140	
$AgNO_3$	20	„ „ „ —8·9
NH_4NO_3	30	
H_2O	116·6	
$AgNO_3$	20	„ „ „ —9·1
NH_4NO_3	40	
H_2O	140	

Vergleicht man mit diesen Beobachtungswerthen diejenigen Zahlen, welche sich aus obigen Ergebnissen unter der Annahme berechnen, daſs der Einfluſs der Bestandtheile der Mischung proportional ihren Massen ist, so ergiebt sich eine gute Uebereinstimmung.

Guthrie hat auch *organische Colloïde* in wässeriger Lösung untersucht, wie *Gummi* arabicum, *Eiweiſs, Gelatine* und Mischungen derselben. Die Eisausscheidung beginnt bei 0° und mindestens bei — 0·5° hatte vollständige Erstarrung stattgefunden. Eine Bildung von Kryohydraten war nicht zu erkennen und in den erstarrten Massen sind Eis und Colloïd als nebeneinanderliegend zu betrachten. Demgemäſs ist z. B. auch Gummi unwirksam als Kryogen, indem es in Pulverform bei 0° mit Eis gemischt die Temperatur 0° beläſst.

Nach J. Pierre und E. Puchot (1) giebt eine *Kältemischung* aus 2 Th. *Schnee* mit 1 Th. *Salzsäure* des Handels Temperaturen bis zu —32° und man kann bis zu —35° herabsteigen durch vorgängige Abkühlung der Säure auf —15 bis —16°. Bei —16 bis —18° übersättigte Säure bietet keinen

(1) Compt. rend. **92**, 48; Dingl. pol. J. **240**, 562.

merklichen Vortheil über gewöhnliche. — Nach G. Witz (1) ist ein Gemisch von gleichen Theilen Schnee und Salzsäure von 1·18 spec. Gew. vorzuziehen. 250 g trockener lockerer Schnee und 250 g auf —1° abgekühlte Salzsäure gaben in kaum einer Minute ein an der Luft nicht rauchendes Gemenge von —37·5°. Wurde $^1/_{10}$ Schnee mehr oder weniger genommen, so war die Temperatur um 2 bis 3° höher.

Nach Böttger (2) löst sich eine fein gepulverte oder geraspelte und dann gesiebte *Legirung* von 59 Th. Zinn, 103·5 Th. Blei, 210 Th. Wismuth bei schnellem Umrühren mit dem doppelten Gewicht *Quecksilber* unter Temperaturerniedrigung von + 18° auf —5°, und fein gepulvertes *Rhodanammonium* in einem gleichen Gewichte *Wasser* unter Temperaturerniedrigung von + 15 auf —10°.

R. Maly (3) hat Versuche von Posch mitgetheilt, wonach bei der *Diffusion* der Lösungen reiner *Gemenge von Dinatriumphosphat und Mononatriumphosphat* durch Pergamentpapier, welches über Kautschukringe gespannt war, das saure Phosphat reichlicher durchdiffundirt als das alkalische. Wohl in Folge einer Membranänderung liefs sich durch längere als etwa einstündige Versuchsdauer kein günstigeres Resultat erzielen. Wurde aber die Innenflüssigkeit nach je 1 Stunde stets auf einen neuen Dialysator gebracht, so hatte bereits nach der zweiten Dialysirung die Innenflüssigkeit die Zusammensetzung von Dinatriumphosphat, es war also aus dem Gemische das saure Phosphat völlig von dem basischen abgetrennt worden. Wurde der Dialysator in fliefsendes Wasser gestellt, so zeigte nach 9 Stunden die Innenflüssigkeit den höchst möglichen Natrongehalt. War dabei das Lösungsgemisch der Phosphate möglichst concentrirt, so zeigte sich nach 5 Stunden die Innenflüssigkeit um 6 Proc. Phosphorsäure ärmer und um eben so viel Natron reicher; es war also durch die Membran vorwiegend saures

(1) Compt. rend. **82**, 329; Dingl. pol. J. **220**, 568. — (2) N. Rep. Pharm. **25**, 309. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 164 bis 172.

Phosphat hindurchgetreten. Maly hält es hiernach für völlig unnöthig, in die Niere eine Säurebildung zu verlegen, indem durch die angestellten Versuche ein Verständnifs für die Absonderung des sauren Harns aus alkalischem Blute geschaffen sei.

Sondhaufs (1) hat die zwischen Drahtringen gebildeten *Lamellen* von nahezu 50 *Flüssigkeiten* näher untersucht hinsichtlich ihrer Bildung, Gröfse, Dauer, Spannung, ihres Drucks auf die eingeschlossene Luft, ihres Gewichts und sonach auch ihrer Dicke. Derselbe nimmt vielfach Bezug auf die Untersuchung von Plateau (2). In einer weiteren Abhandlung über die Spannung flüssiger Lamellen bespricht Sondhaufs (3) eingehender Sein Versuchsverfahren und findet für die nachverzeichneten Flüssigkeiten die beigesetzten Werthe, welche für die erstgenannten Lösungen sich auf gewöhnliche Zimmertemperatur beziehen.

	Spannung für die Strecke von 1 mm	Daraus abgeleitete Capillaritätsconstante	Beobachtete Capillarhöhe für 1 mm Radius	Daraus abgeleitete Capillaritätsconstante
Seifenlösung :				
1 : 100	5·27 mg	2·63 mg	5·38	
1 : 1000	5·25	2·62	5·64	
1 : 3000	5·47	2·73	6·61	3·3
Saponinlösung :				
1 : 1000	11·76	5·88	12·41	6·20
1 : 10000	13·66	6·83	14·32	7·16
1 : 20000	14·22	7·11	14·45	7·22.
Wasser :				
Temperatur				
1·6°	15·53	7·76		
3·6	15·35	7·67		
5·0	15·25	7·62		
16·6	14·86	7·43		
Quecksilber :				
Temperatur				
0°		53·85		
7·5		51·73		
18·2		49·67		
25		47·8		

(1) Pogg. Ann. 157, 73 bis 102. — (2) Vgl. u. a. Jahresber. f. 1850, 2; f. 1856, 3; f. 1870, 38. — (3) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 8, 266 bis 298.

Die beim Wasser für die auf 1 mm bezogene Lamellenspannung angegebenen Werthe drücken nach der Gleichung $hr = \frac{2\alpha}{\sigma}$ zugleich die Höhe in Millimetern aus, bis zu welcher das Wasser in einem Haarröhrchen mit kreisförmigem Querschnitt von 1 mm Radius emporsteigt; denn das spec. Gew. des Wassers σ ist bei den angegebenen Temperaturen nur unbeträchtlich von der Einheit verschieden. Zum Schlufs bemerkt Sondhaufs, dafs die Messung der Lamellenspannung auch ihre praktische Bedeutung erhalten könne. Da Milch, Bier und Wein die Eigenschaft der Lamellenbildung in hinreichendem Grade besitzen, so könne man wahrscheinlich den normalen Zustand dieser Getränke nach Seinem Verfahren feststellen und Verfälschungen entdecken und nachweisen.

Ueber eine noch nicht gedruckte Abhandlung van der Mensbrugghe's über *in einer Capillarröhre über einandergeschichtete Flüssigkeiten* hat Plateau (1) berichtet. Man erhält eine sehr befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch, wenn man den Betrag des ganzen gehobenen Gewichts ausdrückt als Function der Spannungen der freien oberen Oberfläche und der gemeinschaftlichen Berührungsflächen der Flüssigkeiten.

E. Villari (2) fand bei gleichbleibendem Druck für *Quecksilber* die *Ausflufs*mengen durch längere Capillarröhren von weniger als 0·3 mm Weite im Allgemeinen umgekehrt proportional der Röhrenlänge, aber im Verhältnifs der Biquadrate der Radien. Diese Regelmäfsigkeiten erleiden jedoch gewisse Einschränkungen, bezüglich deren auf die Abhandlung (3) selbst verwiesen wird.

A. Guerout (4) hat ferner (5) folgende *Ausflufscoëfficienten* gefunden :

(1) Instit. 1876, 92. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1127 (Corresp.). — (3) Instituto di Bologna Ser. 3, Vol. 6. — (4) Compt. rend. 82, 1291. — (5) Jahresber. f. 1875, 34.

Säuren :

Ameisensäure	CH_2O_2	. . . 115·0
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	. . . 160·5
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	. . . 189
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	. . . 129·5
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	. . . 92·3
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	. . . 64·0.

Aether :

Ameisens. Aethyl	$C_3H_6O_2$	. . . 542·0	Essigs. Methyl	$C_3H_6O_2$	. . . 584·5
Essigs. „	$C_4H_8O_2$	. . . 450·8	„ Aethyl	$C_4H_8O_2$	. . . 450·8
Propions. „	$C_5H_{10}O_2$	. . . 360·8	„ Propyl	$C_5H_{10}O_2$	. . . 362·8
Butters. „	$C_6H_{12}O_2$	. . . 297·0	„ Butyl	$C_6H_{12}O_2$	. . . 305·8
Valerians. „	$C_7H_{14}O_2$	. . . 241·8	„ Amyl	$C_7H_{14}O_2$	. . . 230·2.

Der Coëfficient des capillaren Ausflusses ist für die Aether viel größer als derjenige der Alkohole (1) und der Säuren, aus welchen sie entstehen. Die unter einander isomeren Aether zeigen gleichen Flüssigkeitszustand, der aber verschieden ist von demjenigen der mit ihnen isomeren Säuren.

G. Pisati (2) hat unter Beihülfe Seiner Assistenten M. Albeggiani, G. de Franchis, S. Scichilone und C. Saporito eine lange Reihe von Experimentaluntersuchungen unternommen über die *Elasticität der Metalle bei verschiedenen Temperaturen.* Der eingehendere Bericht sei bis zum Beschluß der Veröffentlichungen verschoben.

Nach E. Jannettaz (3) sind die *Elasticitätscoëfficienten* beim *Gyps* proportional den Cuben der Axenlängen der farbigen Ringe, welche man durch Druck erhalten kann, und daher auch nach früheren (4) Versuchen den Cuben der Ellipsenaxen, welche die Abstände darstellen, auf welche hin die nämliche Wärmequelle die gleiche Temperatur in den verschiedenen Richtungen mittheilt.

(1) Jahresber. f. 1875, 34. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 6, 23 bis 32, 57 bis 88, 176 bis 196. — (3) Compt. rend. 82, 839. — (4) Compt. rend. 75, 940, 1082, 1511; vgl. auch Jahresber. f. 1872, 8.

A. R. Clarke (1) hat die nachstehenden *Elasticitätsmoduln des Messings* bestimmt in Million Pfunden :

1.	Gewalztes Messing, erste Sorte	16·188
2.	„ „ zweite Sorte	16·759
3.	Gehämmertes Messing der Sorte 2 . . .	16·958
4.	Wahrscheinlich gezogenes Messing . . .	15·077.

Derselbe theilt aus einem Werke von A. T. Kupffer (2) die nachfolgenden Elasticitätmoduln von 9 Messingproben mit :

Gegossen	Gewalzt	Gehämmert
12·262	15·388	16·012
11·587	16·244	16·523
14·540	15·884	15·758.

Thermisch-chemische Untersuchungen.

G. Berthold (3) giebt Notizen zur Geschichte der Princips der *Erhaltung der Kraft*.

P. G. Tait (4) macht auf die frühere Abhandlung von F. Mohr (5) über das *Wesen der Wärme* aufmerksam durch Uebersetzung derselben, und bemerkt, daſs dieselbe in bedeutend überlegener Form fast alle richtigen Anschauungen der Mayer-schen Schrift enthalte.

R. Clausius (6) hält keinen der Einwände von Oettingen's (7) gegen Seine Behandlung des *zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie* für gerechtfertigt.

R. C. Nichols (8) bringt einen Einwurf vor gegen den Beweis des *zweiten Satzes der Thermodynamik* durch Szily (9).

(1) Phil. Mag. [5] **2**, 181 bis 184. — (2) Recherches expérimentales sur l'élasticité des Métaux faites à l'observatoire physique central de Russie, par A. T. Kupffer. — (3) Chem. Centr. 1876, 108; Pogg. Ann. **157**, 342. — (4) Phil. Mag. [5] **2**, 110 bis 114. — (5) Liebig's Ann. 1837, **24**. — (6) Pogg. Ann. **159**, 327. — (7) Jahresber. f. 1875, 47. — (8) Phil. Mag. [5] **1**, 369 bis 373. — (9) Jahresber. f. 1875, 46.

H. Burbury (1) behandet den *zweiten Satz der Thermodynamik* im Zusammenhang mit der kinetischen Theorie der Gase.

Hirn (2) setzt gelegentlich der Veröffentlichung des zweiten Bandes Seines Werkes über *Thermodynamik* die Hauptresultate auseinander, zu welchen Er geführt wurde, und welche auch den zweiten Satz (seconde branche) der Wärmetheorie betreffen.

J. Loschmidt (3) behandelt den Zustand des *Wärmegleichgewichts* eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft.

J. W. Gibbs (4) geht in einer noch fortzusetzenden Abhandlung über das *Gleichgewicht heterogener Substanzen* von dem Satze aus, dafs das Verständnifs der Gesetze, welche ein materielles System beherrschen, bedeutend erleichtert wird durch die Betrachtung der Energie und Entropie (5) des Systems in den verschiedenen Zuständen, deren es fähig ist, und giebt demgemäfs vom Standpunkt der *mechanischen Wärmetheorie* aus zahlreiche mathematische Entwickelungen in Betreff der verschiedenartigsten Verhältnisse, unter welchen sich materielle Systeme befinden können.

R. Pictet (6) entwickelt durch Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf *flüchtige Flüssigkeiten* folgende einfache Beziehungen zwischen der *latenten Wärme*, dem *Atomgewicht* und der *Dampfspannung*. 1) Die Cohäsion ist eine constante Gröfse für alle Flüssigkeiten. 2) Die Derivirte des natürlichen Logarithmus des Quotienten der Dampfspannungen durch die Temperaturen ist constant für alle Flüssigkeiten bei demselben Druck und derselben Temperatur. 3) Die latenten Wärmen aller Flüssigkeiten bei dem nämlichen Druck, multiplicirt durch das Atomgewicht bei der nämlichen Temperatur, geben ein con-

(1) Phil. Mag. [5] 2, 61 bis 67. — (2) Compt. rend. 82, 52. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 128 bis 142 und 366 bis 372. — (4) Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, Vol. III, Part. 1, S. 108 bis 248. — (5) Siehe Clausius, Pogg. Ann. 1865, 125, 400; auch Jahresber. f. 1870, 115. — (6) Ann. chim. phys. [5] 9, 180 bis 198; N. Arch. ph. nat. 55, 66; Phil. Mag. [5] 1, 477; im Ausz. Compt. rend. 82, 260.

stantes Product. 4) Für alle Flüssigkeiten ist der Unterschied der inneren latenten Wärmen bei zwei beliebigen Temperaturen, multiplicirt durch das Atomgewicht, eine constante Zahl.

C. Puschl (1) giebt weitere (2) mathematische Entwicklungen betreffs der bei *Volumänderungen* der Körper entwickelten oder verschluckten Wärme sowie der das Volum der Körper bedingenden Kräfte.

J. Moutier (3) wendet die Principien der Thermodynamik an auf die *Ueberschmelzung* und auf den *Schmelzpunkt*, auf die *Verdampfung* und die *Bewegungen* erwärmter Körper.

L. Pfaundler (4) hat den Grundsatz der *ungleichen Molekülzustände* auch (5) angewendet zur Erklärung der übersättigten Lösungen und der überschmolzenen Körper (6), der Siedeverzüge, der spontanen Explosionen und des Krystallinischwerdens amorpher Körper.

Hobson (7) bestimmt die Temperatur des heifsen Gebläsewinds mittelst eines *Pyrometers*, bei welchem durch Beimengung einer in constantem Verhältnisse zugeführten Menge kalter Luft die Heifslufttemperatur in die Grenzen eines guten Quecksilberthermometers herabgestimmt wird.

Main (8) beschreibt ein *Pyrometer* für Gebläseluft.

Lion und Guichard (9) beschreiben ein empfindliches *Metallpyrometer*, bei welchem, ohne irgend einen anderen Zwischenmechanismus als eine Schraubenfläche, in Form einer steil ansteigenden archimedischen Schraube, und einen einzigen Hebel die Stange ihre geradlinigen Bewegungen dem Zeiger mittheilt.

C. Reichert (10) hat durch eine Abänderung des Bunsen'schen *Eiscalorimeters* der grofsen Zerbrechlichkeit zu begegnen gesucht und glaubt, dafs der durch eine Abbildung ver-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **73**, 51 bis 80 und 845 bis 865. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 51. — (3) Instit. 1876, 76, 84, 165. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **73**, 574 bis 588. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1874, 110; f. 1875, 2; diesen Bericht S. 2 u. 29. — (6) Vgl. de Coppet, Jahresber. f. 1875, 42. — (7) Dingl. pol. J. **222**, 46. — (8) Dingl. pol. J. **221**, 117. — (9) Dingl. pol. J. **220**, 37. — (10) Dingl. pol. J. **220**, 428.

anschaulichte, von E. Leybold's Nachfolger in Cöln angefertigte Apparat nicht nur für wissenschaftliche Untersuchungen, sondern auch für Vorlesungen mit Leichtigkeit zu gebrauchen ist.

A. v. Trentinaglia (1) bestimmte für das *unterschwefligs. Natron* den *Schmelzpunkt* zu 48·09°, die *specifische Wärme* im festen Zustand zu 0·4447, im geschmolzenen zu 0·569, die latente *Schmelzwärme* zu 37·6 für 1 g bei 9·86°. Nach Person's Formel $\lambda = (c' - c)(\tau + 160)$, worin λ die latente Schmelzwärme, c und c' die beiden Wärmecapacitäten im festen und flüssigen Zustand, τ die Schmelztemperatur und 160 eine Constante bezeichnet, berechnet sich die latente Schmelzwärme zu 21·06, und müfste in dieselbe statt 160 die Constante 293·36 gesetzt werden, um Uebereinstimmung mit den Versuchsergebnissen zu erhalten.

A. Terreil (2) sucht dem Gesetz von Dulong und Petit eine entsprechende Form zu geben, wie dem Gesetz von Gay-Lussac über die Beziehung zwischen chemischem Aequivalent und Dampfdichte und sieht sich dadurch veranlafst, von der gewöhnlichen specifischen Wärme eine *chemische specifische Wärme* zu unterscheiden. Von den aus den angestellten Betrachtungen gezogenen Schlüssen sei hervorgehoben, dafs die einfachen oder zusammengesetzten Körper, welche den Gaszustand verloren haben, eine doppelt so grofse spec. Wärme besitzen sollen, als im Gaszustand.

Y. Villarceau (3) findet durch mathematische Entwicklungen das Verhältnifs der beiden *specifischen Wärmen*, derjenigen bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum, für vollkommene einatomige Gase zu $^5/_3$ (4).

Ch. Simon (5) findet auf theoretischem Wege das *Ver-*

(1) Wien. Acad. Ber. 1875, (2. Abth.) **72**, 669 bis 674. — (2) Compt. rend. **82**, 1308; ausführl. Bull. soc. chim. [2] **26**, 24 bis 39. — (3) Compt. rend. **82**, 1127, 1175. — (4) Vgl. Alex. Naumann, Jahresber. f. 1867, 68 und Jahresber. f. 1875, 53; A. Kundt u. E. Warburg, Jahresber. f. 1875, 52. — (5) Compt. rend. **82**, 726; Phil. Mag. [5] **2**, 478.

hältnifs der beiden specifischen Wärmen eines Gases wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff zu $^7/_5$ oder 1·40 (1).

E. Wiedemann (2) hat die *specifische Wärme* bei constantem Druck *von Gasen* zum Theil *bei verschiedenen Temperaturen* bestimmt. Derselbe beschreibt eingehend den durch eine Abbildung veranschaulichten Apparat, erläutert die Beobachtungsmethode, giebt die einzelnen Beobachtungswerthe und stellt die berechneten Hauptergebnisse in nachfolgender Tabelle zusammen. Die vierte Zahlencolumne giebt den Unterschied der wahren spec. Wärmen bei 0° und 200°, ausgedrückt in Procenten der spec. Wärme bei 0°, die letzte enthält das von Regnault bestimmte Verhältnifs der Producte aus dem Volum V und V_1 und dem Druck P und P_1, wenn P etwa 1 atm, dagegen P_1 etwa 2 atm beträgt; die Abweichung dieser Zahlen von der Einheit kann als ein Maafs für ihre Abweichung vom vollkommenen Gaszustand dienen :

	Specifische Wärmen							Specifisches Gewicht	$\frac{PV}{P_1V_1}$
	gleicher Gewichte				gleicher Volume				
	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Unterschied	bei 0°	bei 100°	bei 200°		
Luft . . .	0·2389	„	„	0	0·2389	„	„	1	1·00215
Wasserstoff	3·410	„	„	0	0·2359	„	„	0·0692	
Kohlenoxyd	0·2426	„	„	0	0·2346	„	„	0·967	1·00293
Kohlensäure	0·1952	0·2169	0·2387	22·28	0·2985	0·3316	0·3650	1·529	1·00722
Aethylen	0·3364	0·4189	0·5015	49·08	0·3254	0·4052	0·4851	0·9677	
Stickoxydul	0·1983	0·2212	0·2442	23·15	0·3014	0·3362	0·3712	1·5241	1·00651
Ammoniak	0·5009	0·5317	0·5629	12·38	0·2952	0·3184	0·3318	0·5894	1·01881

Die ungleichen Aenderungen der specifischen Wärmen mit der Temperatur lassen sich nicht allein auf die geringen Verschiedenheiten der Ausdehnungswärmen zurückführen. Vielleicht läfst

(1) Vgl. Alex. Naumann, Jahresber. f. 1867, 62. — (2) Pogg. Ann. 157, 1 bis 42; Phil. Mag. [5] 2, 81; N. Arch. ph. nat. 56, 273.

sich die Aenderung mit der Temperatur dadurch erklären, dafs bei der Erwärmung der betreffenden Gase eine allmähliche Dissociation stattfindet, die eventuell nur in einer Lockerung des Zusammenhangs der einzelnen Atome besteht und der ein Wärmeverbrauch entspricht.

A. Winkelmann (1) hat Seine (2) Untersuchung der Abhängigkeit der Wärmeleitung von *Gasen* von der Temperatur benutzt, um die Aenderung der *spec. Wärme* derselben bei constantem Volum mit der Temperatur zu bestimmen. Es ergab sich für nachbenannte Gase das beigeschriebene Verhältnifs der spec. Wärme für constantes Volum bei 100° zu derjenigen bei 0°:

Aethylen	1·238
Stickoxydul	1·108
Wasserdampf	1·127
Alkoholdampf	1·264
Schwefelkohlenstoffdampf	1·231
Ammoniak	1·184
Aetherdampf	1·332
Kohlensäure	1·172.

Für Kohlensäure ist der nach dieser Methode gefundene Werth für das Wachsthum der spec. Wärme derselben bei constantem Volum in Uebereinstimmung mit dem aus der Aenderung der spec. Wärme bei constantem Druck abgeleiteten. Für Ammoniak scheint diese Uebereinstimmung auch zu bestehen.

A. Kundt und E. Warburg (3) haben Ihre (4) Untersuchung über die *spec. Wärme des Quecksilbergases* ausführlich mitgetheilt.

A. Winkelmann (5) fand, dafs die *spec. Wärme des Quecksilbers* mit wachsender Temperatur abnimmt. Die Versuche ergaben die mittlere specifische Wärme des Quecksilbers zwischen 49·6° und 19·7° zu 0·03312, zwischen 142·2° und 25·5°

(1) Pogg. Ann. **159**, 191 bis 197. — (2) Dieser Bericht S. 78. — (3) Pogg. Ann. **157**, 353 bis 369. — (4) Jahresber. f. 1875, 52, 53. — (5) Pogg. Ann. **159**, 152 bis 165.

zu 0·03278. Berechnet man aus diesen Werthen die Constanten der Formel $c_t = c_o + at$, so findet ma $c_o = 0·03336$, $a = - 0·0000069$.

Von C. Marignac (1) liegt eine ausgedehnte Arbeit über die *spec. Wärme von Salzlösungen* vor. Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, welche zugleich einige vor Jahren ausgeführte Bestimmungen (2) enthalten. Diejenigen für schwefels. Natron sind von Neuem ausgeführt worden, da die alten, wahrscheinlich in Folge irgend eines Unfalles bei der Bereitung der Lösungen, ziemlich fehlerhaft sind :

Chloride, Bromide, Jodide (3).

		Specifische Wärme			Molekularwärme			Tempe-
Formel	Aeq.	50 Aq	100 Aq	200 Aq	50 Aq	100Aq	200Aq	ratur
H_2Cl_2	72·9	0·8787	0·9336	0·9650	855	1749	3544	20-24
K_2Cl_2	149·2	0·8312	0·9032	0·9483	872	1760	3555	17-22
		0·8344	0·9055	0·9490	876	1765	3558	20-51
K_2Br_2	238·2	0·7691	0·8648	0·9250	875	1762	3550	20-51
K_2J_2	332	0·7158	0·8301	0·9063	881	1770	3563	20-51
Na_2Cl_2	117	0·8760	0·9280	0·9596	891	1779	3566	16-20
		0·8779	0·9304	0·9623	898	1788	3577	22-52
Na_2Br_2	206	0·8092	0·8864	0·9388	895	1778	3573	20-52
Na_2J_2	300	0·7490	0·8499	0·9174	899	1785	3578	20-51
$N_2H_8Cl_2$	106·9	0·8850	0·9382	0·9670	891	1789	3585	20-52
$CaCl_2$	110·9	0·8510	0·9154	0·9554	860	1749	3546	20 25
		0·8510	0·9174	0·9550	860	1753	3544	21-51
$SrCl_2$	158·4	0·8143	0·8942	0·9430	862	1751	3544	21-26
		0·8165	0·8950	0·9424	864	1753	3542	19-51

(1) N. Arch. ph. nat. **55**, 113 bis 135; Ann. chim. phys. [5] **8**, 410. — (2) Jahresber. f. 1870, 105.

(3)		10 Aq	15 Aq	25 Aq	10 Aq	15 Aq	25 Aq	
$N_2H_8Cl_2$	106·9	—	—	0·8134	—	—	453	20-52
$CaCl_2$	110·9	0·6176	0·6741	0·7538	179·6	256·7	423·8	21-51
$MgCl_2$	95·4	—	0·6824	0·7716	—	249·4	421	22-52
$NiCl_2$	130	—	—	0·7351	—	—	426·4	24-55
$CuCl_2$	134·2	0·6241	—	0·7790	196·1	—	455	19-51
$ZnCl_2$	136·3	0·6212	0·7042	0·7960	196·5	286·1	466·7	19-51

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Molekularwärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Temperatur
$BaCl_2$	208	0·7799	0·8751	0.9319	864	1757	3549	22-27
		0·7805	0·8762	0·9325	865	1759	3551	21-52
$MgCl_2$	95·4	0·8607	0·9245	0·9581	857	1752	3540	18-23
		0·8665	0·9235	0·9594	862	1750	3545	22-52
$MnCl_2$	125·9	0·8510	0·9154	0·9526	873	1763	3549	19-52
$NiCl_2$	130	0·8310	0·9017	0·9451	856	1740	3525	24-55
$CuCl_2$	134·2	0·8642	0·9200	0·9563	894	1778	3571	19-51
$ZnCl_2$	136·3	0·8842	0·9330	0·9590	916	1807	3583	19-51

Nitrate (1).

H_2O, N_2O_5	126	0·8752	0·9273	0·9618	898	1786	3584	21-52
K_2O, N_2O_5	202·4	0·8320	0·9005	0·9430	917	1803	3586	18-23
		0·8335	0·9028	0·9475	919	1808	3603	22-52
Na_2O, N_2O_5	170·2	0·8692	0·9220	0·9545	930	1816	3599	18-23
		0·8712	0·9220	0·9576	932	1816	3610	22-52
N_2H_8O, N_2O_5	160	0·8797	0·9293	0·9610	932	1821	3614	20-52
Ag_2O, N_2O_5	340	0·7505	0·8491	0·9131	931	1817	3598	25-52
CaO, N_2O_5	164	0·8471	0·9116	0·9511	901	1790	3580	20-25
		0·8463	0·9110	0·9510	900	1789	3580	21-51
SrO, N_2O_5	211·5	—	0·8903	0·9400	—	1791	3583	21-26
		0·8169	0·8905	0·9392	908	1791	3580	19-51
BaO, N_2O_5	261	—	—	0·9304	—	—	3592	21-26
		—	—	0·9294	—	—	3588	19-51
PbO, N_2O_5	331	0·7507	0·8510	0·9162	924	1813	3602	21-26
		0·7500	0·8507	0·9173	923	1813	3606	18-51
MgO, N_2O_5	148 6	0·8501	0·9133	0·9546	891	1780	3578	17-22
		0·8517	0·9145	0·9537	893	1782	3575	21-52

(1)		10 Aq	15 Aq	25 Aq	10 Aq	15 Aq	25 Aq	
H_2O, N_2O_5	126	0·7212	—	0·8043	220·7	—	463·3	21-52
Na_2O, N_2O_5	170·2	—	0·7299	0·7946	—	321	492·6	22-52
N_2H_8O, N_2O_5	160	0·6942	0·7437	0·8090	236	319·8	493·5	20-52
CaO, N_2O_5	164	0·6255	0·6856	0·7597	215·2	297·5	466·5	21-51
MgO, N_2O_5	148·6	—	0·6777	0·7568	—	283·7	453	21-52
NiO, N_2O_5	183	—	—	0·7171	—	—	454	24-55
ZnO, N_2O_5	189·4	0·5906	0·6410	0·7176	218·2	294·5	459	20-52

H_2O, N_2O_5 + 5 Aq; spec. Wärme 0·6551; Molekularwärme 141·5.

N_2H_8O, N_2O_5 + 5 Aq; spec. Wärme 0·6102; Molekularwärme 152·5.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Molekularwärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Temperatur
MnO, N_2O_5	179	0·8320	0·9027	0·9478	898	1786	3580	19-51
NiO, N_2O_5	183	0·8228	0·8949	0·9409	891	1772	3559	24-55
CuO, N_2O_5	187·3	0·8256	0·8992	0·9475	898	1788	3588	18-50
ZnO, N_2O_5	189·4	0·8234	0·8990	0·9461	897	1789	3585	20-52
				Sulfate (1).				
H_2O, SO_3	98	0·9155	0·9545	0·9747	914	1812	3604	16-20
K_2O,SO_3	174·2	—	0·8965	0·9434	—	1770	3560	18-23
		—	0·9020	0·9463	—	1781	3571	19-52
Na_2O, SO_3	142	0·8753	0·9250	0·9576	912	1796	3583	19-24
		0·8784	0·9270	0·9596	915	1800	3591	21-52
N_2H_8O, SO_3	132	0·8789	0·9330	0·9688	907	1802	3595	19-51
MgO, SO_3	120·5	0·8654	0·9225	0·9547	883	1772	3552	19-24
		0·8690	0·9230	0·9550	887	1773	3553	23-52
MnO, SO_3	151	0·8440	0·9125	0·9529	887	1780	3574	19-51
NiO, SO_3	155	0·8371	0·9102	0·9510	883	1779	3571	25-56
CuO, SO_3	159·3	0·8411	0·9084	0·9503	891	1780	3572	18-28
		0·8520	0·9148	0·9528	902	1792	3582	22-53
ZnO, SO_3	161·4	0·8420	0·9106	0·9523	894	1786	3582	20-52
GlO, SO_3	105·3	0·9009	0·9457	0·9708	906	1802	3595	21-52
$Al^2/_3O$,SO_3	114·3	0·9041	0·9465	0·9722	917	1812	3611	21-53
				Chromate (2).				
H_2O, CrO_3	118·5	0·8962	0·9419	0·9698	918	1807	3606	21-53
K_2O, CrO_3	194·8	0·8105	0·8896	0·9407	887	1775	3570	20-51
Na_2O,CrO_3	162·6	0·8560	0·9134	0·9511	909	1793	3579	21-52
N_2H_8O, CrO_3	152·5	0·8767	0·9304	0·9630	923	1817	3618	22-53

(1)	Aeq.	10 Aq	15 Aq	25 Aq	10 Aq	15 Aq	25 Aq	Temp.
Na_2O, SO_3	142	—	—	0·8191	—	—	485	21-52
N_2H_8O, SO_3	132	—	0·7885	0·8080	—	297	467·3	19-51
GlO, SO_3	105·3	—	—	0·8285	—	—	460	21-52
$Al^2/_3O$, SO_3	114·3	—	—	0·8400	—	—	474	21-53
(2)	Aeq.	10 Aq	15 Aq	25 Aq	10 Aq	15 Aq	25 Aq	Temp.
H_2O, CrO_3	118·5	0·6964	—	0·8251	207·9	—	469	21-53
Na_2O, CrO_3	162·6	—	—	0·7810	—	—	478·4	21-52
N_2H_8O, CrO_3	152·5	—	—	0·7967	—	—	480	21-52
K_2O, CO_2	138·3	0·6248	0·6881	0·7596	199	279	447	21-52
Na_2O, CO_2	106·1	—	—	0·8649	—	—	481	21-52

(Schlufs der Anmerkung S. 71.)

Carbonate [siehe auch S. 70 (2)].

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Molekularwärme 50Aq	100Aq	200Aq	Temperatur
K_2O, CO_2	138·3	0·8458	0·9104	0·9513	878	1765	3556	22-27
		0·8509	0·9157	0·9543	884	1775	3567	21-52
Na_2O, CO_2	106·1	0·9037	0·9409	0·9675	909	1793	3585	21-26
		0·9072	0·9435	0·9695	913	1798	5393	21-52

Phosphate, Arseniate, Pyrophosphate, Metaphosphate (s. auch unten).

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Molekularwärme 50 Aq	100Aq	200Aq	Temperatur
$^1/_2\left(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2\,H_2O\end{matrix}\right.\right)$	120	0·9070	0·9499	0·9704	925	1823	3610	24-55
$^1/_2\left(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2\,H_2O\end{matrix}\right.\right)$	164	0·8707	0·9264	0·9595	926	1819	3611	26-57
$^1/_2\left(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}2\,Na_2O\\H_2O\end{matrix}\right.\right)$	142	—	0·9345	0·9617	—	1815	3598	23-54
$^1/_2\left(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}2\,Na_2O\\H_2O\end{matrix}\right.\right)$	186	0·8550	0·9112	0·9500	928	1809	3596	25-56
$^1/_2(P_2O_5, 2\,Na_2O)$	133	—	0·9375	0·9666	—	1812	3608	24-55
$^1/_2(P_2O_5, Na_2O)$	102	0·9129	0·9525	0·9761	914	1811	3613	24-55

Acetate (1).

$H_2O, C_4H_6O_3$	120	0·9568	0·9769	0·9874	976	1875	3673	21-52
$K_2O, C_4H_6O_3$	196·3	0·8572	0·9170	0·9550	940	1881	3625	20-51

	Aeq.	10 Aq	15 Aq	25 Aq	10 Aq	15 Aq	25 Aq	Temp.
$^1/_2\left(P_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2\,H_2O\end{matrix}\right.\right)$	122	—	—	0·8444	—	—	481·3	24-55
$^1/_2\left(As_2O_5, \left\{\begin{matrix}Na_2O\\2\,H_2O\end{matrix}\right.\right)$	164	—	—	0·7884	—	—	484	26-57
$^1/_2(P_2O_5, Na_2O)$	102	—	—	0·8495	—	—	469	24-55

(1)		5 Aq	10 Aq	25 Aq	5 Aq	10 Aq	25 Aq	Temp.
$H_2O, C_4H_6O_3$	120	0·7820	0·8220	0·9157	153·7	246·6	522	21-52
$K_2O, C_4H_6O_3$	196·3	—	0·6391	0·7728	—	240·5	499·4	20-51
$PbO, C_4H_6O_3$	325	—	—	0·6824	—	—	529	18-51

$ZnO, C_4H_6O_3 + 80$ Aq : spec. Wärme 0·8674, Molekularwärme 627. Diese Lösung bleibt in der Kälte übersättigt, wie diejenige von Bleiacetat mit 25 Aeq. Wasser. Für *Essigsäuremonohydrat* wurde gefunden : spec. Wärme 0·4932, Molekularwärme 59·2.

Formel	Aeq.	Specifische Wärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Molekularwärme 50 Aq	100 Aq	200 Aq	Temperatur
$Na_2O, C_4H_6O_3$	164	0·9026	0·9414	0·9644	960	1849	3680	20-25
		0·9037	0·9430	0·9687	962	1852	3646	19-52
$CaO, C_4H_6O_3$	158	0·8914	0·9362	0·9670	943	1838	3634	20-25
		0·8959	0·9392	0·9668	948	1839	3631	22-52
$SrO, C_4H_6O_3$	205·5	0·8505	0·9127	0·9513	940	1830	3620	20-52
$BaO, C_4H_6O_3$	255	0·8166	0·8911	0·9396	943	1831	3622	19-52
$PbO, C_4H_6O_3$	325	0·7925	0·8797	0·9322	971	1869	3659	21-26
		0·7989	0·8808	0·9327	973	1872	3661	18-51
$MgO, C_4H_6O_3$	142·6	0·9055	0·9473	0·9712	944	1840	3635	21-52
$MnO, C_4H_6O_3$	178	0·8937	0·9371	0·0666	959	1849	3647	19-52
$NiO, C_4H_6O_3$	177	0·8943	0·9366	0·9653	963	1852	3646	25-56
$ZnO, C_4H_6O_3$	183·4	0·9138	0·9538	0·9730	990	1892	3681	19-51

Oxalate.

H_2O, C_2O_3	90	0·9423	0·9653	0·9814	933	1824	3621	20-52
K_2O, C_2O_3	166·3	0·8389	0·9083	0·9504	895	1786	3579	21-52

Die nachfolgende Zusammenstellung giebt in Zehnmilliontelu die Zunahmen der spec. Wärmen, wenn man von gewöhnlicher Temperatur zu einer um ungefähr 30° höher liegenden übergeht.

Substanzen	50 Aq	100 Aq	200 Aq
K_2Cl_2	32	24	7
Na_2Cl_2	19	23	27
$CaCl_2$	0	20	— 4
$SrCl_2$	22	8	— 6
$BaCl_2$	6	11	6
$MgCl_2$	58	— 10	13
K_2O, N_2O_5	15	23	45
Na_2O, N_2O_5	20	0	31
CaO, N_2O_5	— 8	— 6	— 1
SrO, N_2O_5	„	— 2	— 8
BaO, N_2O_5	„	„	—10
PbO, N_2O_5	— 7	— 3	11
MgO, N_2O_5	16	12	— 9
K_2O, SO_3	„	55	29
Na_2O, SO_3	31	20	20
MgO, SO_3	36	5	3
CuO, SO_3	109	64	25

Substanzen	50 Aq	100 Aq	200 Aq
$Na_2O, C_4H_6O_3$	9	16	43
$CaO, C_4H_6O_3$	45	30	— 7
$PbO,C_4H_6O_3$	14	11	5
Mittel	25	16	11.

Soweit diese Zahlen nicht innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen, darf man sagen, dafs die spec. Wärme von Salzlösungen mit der Temperatur stets zunimmt, und die Mittelwerthe lehren ferner, dafs diese Zunahme um so gröfser ist, je concentrirter die Lösungen sind. Dabei ist zu bemerken, dafs diese Zahlen nicht die wirkliche absolute Zunahme der spec. Wärme ausdrücken, sondern den Betrag, um welchen diese Zunahme diejenige beim Wasser übertrifft, weil die Versuche von Marignac immer die spec. Wärme der Lösungen geben im Vergleich mit derjenigen des Wassers zwischen den nämlichen Temperaturgrenzen. — Nach den gesammten Beobachtungen läfst sich unmöglich ein gewisser Grad von Parallelismus in den verschiedenen Reihen der Salze verkennen. Die Basen ordnen sich am häufigsten in dieselbe Reihenfolge. Doch trifft man auch zahlreiche Ausnahmen. Die Versuche bestätigen für die meisten Salze die allseitige Beobachtung, dafs die spec. Wärmen der Salzlösungen weit unter der Summe der spec. Wärmen der Bestandtheile, des Salzes und des Wassers für sich, stehen. Doch stellen sie fest, dafs diefs kein allgemeingültiges Gesetz ist, denn die meisten Acetate zeigen die umgekehrte Beziehung, insbesondere diejenigen des Zinks, des Blei's und des Nickels; die Lösungen der Essigsäure zeigen die gleiche Regelwidrigkeit. — Marignac hat auch die spec. Wärmen der Lösungen einiger Salzmischungen untersucht. Es erscheinen die Differenzen zwischen den Molekularwärmen der Lösungen und denjenigen ihrer Mischungen sehr gering und nicht über die Versuchsfehler hinaus gehend.

Einzelne Lösungen Molekularwärme			Summe	Gemischte Lösungen Spec. Wärme	Gemischte Lösungen Mol.-Wärme	Temperatur
Na_2Cl_2	+ 50 Aq	893	1808	0·8810	1814	20-50°
Na_2O, SO_3	+ 50 Aq	915				
Na_2Cl_2	+ 100 Aq	1783	3583	0·9300	3589	desgl.
Na_2O, SO_3	+ 100 Aq	1800				

	Einzelne Lösungen			Gemischte Lösungen		
		Molekularwärme	Summe	Spec. Wärme	Mol.-Wärme	Temperatur
K_2Cl_2	+ 100 Aq	1760	3530	0·8994	3530	17-22°
K_2O, SO_3	+ 100 Aq	1770				
K_2Cl_2	+ 200 Aq	3555	7115	0·9448	7104	desgl.
K_2O, SO_3	+ 200 Aq	3560				
Na_2Cl_2	+ 50 Aq	893	1769	0·8560	1769	21-53°
K_2Cl_2	+ 50 Aq	876				
Na_2Cl_2	+ 100 Aq	1783	3548	0·9187	3552	desgl.
K_2Cl_2	+ 100 Aq	1765				
Na_2Cl_2	+ 200 Aq	3577	7135	0·9563	7140	desgl.
K_2Cl_2	+ 200 Aq	3558				
K_2O, SO_3	+ 100 Aq	1770	3542	0·9096	3542	20-25°
MgO, SO_3	+ 100 Aq	1772				
K_2O, SO_3	+ 200 Aq	3560	7112	0·9495	7116	desgl.
MgO, SO_3	+ 200 Aq	3552				
K_2O, SO_3	+ 100 Aq	1770	7206	0·9344	7212	24-28°
$Al_2O_3, 3SO_3$	+ 300 Aq	5436				
K_2O, SO_3	+ 200 Aq	3560	14393	0·9667	14420	desgl.
$Al_2O_3, 3SO_3$	+ 600 Aq	10833				

W. F. Hillebrand (1) fand für die elektrolytisch abgeschiedenen Metalle : *Cer, Lanthan* und *Didym* mittels des Bunsen'schen (2) Eiscalorimeters folgende *spec. Wärmen,* welchen die unter Wahrung des Dulong-Petit'schen Gesetzes hieraus sich ergebenden Atomgewichtszahlen nebst den entsprechenden Atomwärmen und Formeln der Oxyde beigeschrieben sind :

	Spec. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme	Oxyde
Didym	0·04563	144·78	6·60	Di_2O_3
Lanthan	0·04485	139	6·23	La_2O_3
Cer	0·04479	138	6·18	Ce_2O_3 und CeO_2.

W. Spring (3) hat Seine (4) Untersuchung über *spec. Wärme* und *Ausdehnung* schmelzbarer Legirungen ausführlich mitgetheilt. Folgende Zahlenwerthe mögen als Belege für die Hauptresultate dienen. Die spec. Gewichte beziehen sich auf den leeren Raum und 4°; das Volum bei 0° gilt als Einheit :

(1) Pogg. Ann. **158**, 71 bis 87. — (2) Jahresber. f. 1870, 80. — (3) Ann. chim. phys. [5] **7**, 178 bis 228. — (4) Jahresber. f. 1875, 52.

Legirung von Rose.

Bi = 48·9, Sn = 23·6, Pb = 27·6 Proc; spec. Gew. = 9·5125.

Temperatur	Volum	Spec. Wärme
29·0°	1·00682	0·0474
38·5	1·01295	0·0562
68·2	1·00700	0·0545
100·0	1·04500	0·0881

Legirung von Darcet.

Bi = 49·2, Sn = 21·2, Pb = 27·6 Proc.; spec. Gew. = 9·6401.

Temperatur	Volum	Spec. Wärme
29·0°	1·01485	0·0621
35·0	1·01825	—
41·5	1·01600	0·0528
56·5	1·02493	0·0650
101·3	1·09980	0·8901

Legirung von Lipowitz.

Bi = 50·0, Sn = 12·8, Pb = 26·9, Cd = 10·4 Proc.; spec. Gew. = 9·7244.

Temperatur	Volum	Spec. Wärme
28·0°	1·0321	0·0634
50·0	1·00115	0·0544
90·5	1·05042	0·0625

Legirung von Wood.

Bi = 55·7, Sn = 13·7, Pb = 13·7, Cd = 16·8 Proc.; spec. Gew. = 9·1106.

Temperatur	Volum	Spec. Wärme
53·25°	1·00265	0·0575
93·0	1·03735	0·0918

Nach diesen Tabellen folgen die Aenderungen der Wärmecapacität den Volumänderungen durch Wärme unabhängig von der Temperatur.

G. F. Rodwell (1) hat die *Wärmeausdehnung des Chlorids, Bromids und Jodids des Silbers* gemessen :

(1) Lond. R. Soc. Proc. 25, 280 bis 291.

Jodsilber.

Volum bei 750° (flüssig)	1·052946		
„ „ 450 „	1·044990	Zusammenziehung beim Abkühlen, Ausdehnung beim Erwärmen.
„ „ 450 (fest)	1·008659	
„ „ 142 (Dichtigkeitsmaximum)	1·000000	
„ „ 145·5 (nach plötzl. Ausdehnung)	1·015750	
„ „ 70	1·017009	Ausdehnung beim Abkühlen, Zusammenziehung beim Erwärmen.
„ „ — 10	1·017342	
„ „ — 60 (? Dichtigkeitsminimum)	1·017394	

Spec. Gew. nach öfterem Schmelzen 5·675, nach einmaligem Schmelzen 5·66; daher das spec. Gew. des geschmolzenen Jodids bei 450° = 5·522.

Bromsilber.

Volum bei 750°	1·167940
„ „ 380 (flüssig)	1·122840
„ „ 380 (fest)	1·048120
„ „ 300	1·038760
„ „ 200	1·027460
„ „ 100	1·016560
„ „ 0	1·006060
„ „ —60	1·000000.

Spec. Gew. bei 7° nach öfterem Schmelzen 6·245, nach einmaligem Schmelzen 6·293; daher das spec. Gew. des geschmolzenen Bromids beim Schmelzpunkt = 5·595.

Chlorsilber.

Volum bei 750°	1·177135
„ „ 350 (flüssig)	1·116427
„ „ 350 (fest)	1·040302
„ „ 300	1·035082
„ „ 200	1·024937
„ „ 100	1·015092
„ „ 0	1·005547
„ „ —60	1·000000.

Spec. Gew. nach öfterem Schmelzen 5·505, nach einmaligem Schmelzen 5·405; daher das spec. Gew. des geschmolzenen Chlorids beim Schmelzpunkt = 4·957.

G. F. Rodwell (1) hat in gleicher Weise auch einige *Chloro-Brom-Jodide des Silbers* untersucht, nämlich die Legi-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 292 bis 303.

rungen AgJ, Ag_2Br_2, Ag_2Cl_2; AgJ, AgBr, AgCl; Ag_2J_2, AgBr, AgCl; Ag_3J_3, AgBr, AgCl; Ag_4J_4, AgBr, AgCl.

Th. Hoh (1) theilt die vorläufigen Ergebnisse einiger vorbereitender Versuche über die *Wärmeausdehnung der Alkohol-Wasser-Gemische* mit.

D. Mendelejeff und N. Kajander (2) fanden den *Ausdehnungs*coëfficienten der *Luft* unter atmosphärischem Druck $\alpha = 0{\cdot}0036843$. — Dieselben (3) haben auch den Ausdehnungscoëfficienten von Gasen verschiedener Dichte bei gewöhnlichem Druck bestimmt. Gase von gleichem Molekulargewicht haben denselben Ausdehnungscoëfficienten. Mit der Vergröfserung des Molekulargewichts steigert sich zugleich der Ausdehnungscoëfficient bei H_2, CO, N_2, Luft, CO_2, N_2O und SO_2, deren Molekulargewichte von 2 bis 64 liegen.

J. Moutier (4) hat die allgemeinen Formeln der Thermodynamik auf den besonderen Fall angewandt, dafs ein *Gas* sich *ausdehnt* ohne Wärmeänderung und ohne Leistung äufserer Arbeit.

L. Troost und P. Hautefeuille (5) haben die *Zusammendrückung* und die *Wärmeausdehnung* einiger Dämpfe bestimmt, welche ohne chemische Verbindung gemischt werden können. In der folgenden Tabelle bedeutet die Contraction den Unterschied zwischen dem nach dem Mariotte'schen Gesetz berechneten und dem beobachteten Volum, wenn der Druck von 0·5 atm auf 1 atm stieg.

Dampf	Siedepunkt	Contraction		Mittlerer Ausdehnungscoëfficient	
		bei 100°	bei 180°	von 100° bis 125°	von 125° bis 180°
Siliciumchlorid	59°	2·07 Proc.	0·455 Proc.	0·00449	0·00399
Kohlenstoffperchlorid	78·1	1·38	1·367	0·00470	0·00414
Phosphorchlorür	78	„	1·548	0·00489	0·00417.

Hiernach würde für jeden dieser Dämpfe das Ergebnifs der

(1) Pogg. Ann. **159**, 334 bis 336. — (2) Compt. rend. **82**, 450. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1311 (Corresp.). — (4) Ann. chim. phys. [5] **7**, 318 bis 341. — (5) Compt. rend. **82**, 333.

Dichtebestimmung bei der nämlichen Temperatur mit dem Druck und bei dem nämlichen Druck mit der Temperatur sich ändern. — Berechnet man für eine Mischung zweier Dämpfe, deren Gewicht, Volum und Temperatur bekannt sind, die elastische Kraft für jeden einzelnen unter Anwendung der theoretischen Dichte, wozu man bei schwachem Druck und hoher Temperatur sich berechtigt erachten könnte, so erhält man Zahlen, deren Summe den beobachteten Gesammtdruck übersteigt (1).

A. Winkelmann (2) hat die *Wärmeleitung von Gasen* untersucht.

	Versuch	Theorie
Luft	1	1
Kohlensäure	0·60	0·86
Aethylen	0·79	1·13
Sumpfgas	1·23	1·76
Stickoxyd	0·88	0·96
Stickoxydul	0·69	0·91.

Ferner wurden folgende Werthe des Verhältnisses der Leitung des *Wasserstoffs* zu derjenigen der nachbenannten Gase bei 7·5° gefunden :

Wasserdampf	8·88
Alkoholdampf	11·07
Schwefelkohlenstoffdampf .	18·08
Ammoniak	6·93
Aetherdampf	11·22.

Die Aenderung der Wärmeleitung mit der Temperatur ist durch das Verhältniſs der Wärmeleitung eines Gases bei $x°$ zu jener bei 0°, nämlich durch $(1 + \bar{\gamma}.x) : 1$ ausgedrückt. Aus den Be-Beobachtungen ergaben sich die nachstehenden Werthe der Temperaturcoëfficienten $\bar{\gamma}$, unter Annahme einer constanten spec. Wärme des Quecksilbers, oder $\bar{\bar{\gamma}}$, unter Annahme einer mit wachsender Temperatur abnehmenden spec. Wärme des Quecksilbers (3). Die Temperaturcoëfficienten $\bar{\bar{\gamma}}$ entsprechen dem

(1) Vgl. Troost und Hautefeuille, diesen Bericht S. 27. — (2) Pogg. Ann. 157, 497 bis 555 und 159, 177 bis 191. — (3) Dieser Bericht S. 67.

Werthe 0·00277, welcher für *Luft* und *Wasserstoff* gefunden wurde.

	$\bar{\gamma}$	$\bar{\bar{\gamma}}$
Aethylen	0·006110	0·005751
Stickoxydul	4468	4149
Wasserdampf	4712	4388
Alkoholdampf	6517	6147
Schwefelkohlenstoffdampf	6078	5717
Ammoniak	5475	5128
Aetherdampf	7400	7012
Kohlensäure	5300	4970.

H. Buff (1) hat die Fähigkeit der *Luft* und des *Wasserstoffgases*, die *Wärme zu leiten* und deren Strahlen *durchzulassen*, untersucht. Er schliefst Seine Abhandlung mit folgender gedrängten Zusammenstellung der Hauptergebnisse : Die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs und anderer Gase ist viel zu gering, als dafs es möglich wäre, dieselbe auf dem von Magnus (2) eingeschlagenen Wege mit Sicherheit nachzuweisen. Die Annahme einer derjenigen der Metalle ähnlichen Leitfähigkeit, wenn damit etwas Anderes gesagt werden soll, als dafs Wasserstoff (3) die Eigenschaft besitzt, ähnlich wie die festen und flüssigen Körper, die Wärme von Molekül zu Molekül übertragen zu können, ist daher unberechtigt. Dagegen besitzt Wasserstoff eine derjenigen des Vacuums sehr nahe kommende Durchstrahlbarkeit. Die trockene Luft absorbirt 50 bis 60 Proc. der Wärmestrahlen, welche aus einer bis zum Siedepunkt des Wassers erhitzten Quelle in sie eindringen. Das Absorptionsvermögen der feuchten Luft übertrifft dasjenige der trockenen um mehrere Procente, jedoch bei Weitem nicht in dem Grade, als es bisher von einigen Physikern angenommen worden ist. Das *Steinsalz* ist nicht vollkommen diatherman gegen einfallende sogenannte dunkle Wärmestrahlen. Seine Wärmefarbe gleicht vielmehr derjenigen der trockenen Luft.

(1) Pogg. Ann. **158**, 177 bis 213; Berl. Acad. Ber. 1876, 89; im Ausz. Dingl. pol. J. **222**, 189. — (2) Pogg. Ann. **112**, 497. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1875, 54 bis 57.

F. Lucas (1) hat aus der *Thermodynamik* die Grundsätze der *Wärmeleitung* in homogenen festen Körpern abgeleitet, indem Er die Wärme als Ergebniſs von Schwingungen der Moleküle ansieht.

C. Decharme (2) hat beobachtet, daſs die *Fortpflanzungsgeschwindigkeit* der *Wärme* in einem *Eisen*stab im umgekehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung der Thermometer von der Wärmequelle steht.

O. Reynolds (3) hat unter Anknüpfung an Seine (4) frühere Untersuchung Versuche angestellt über die durch *Mittheilung von Wärme* zwischen einer Oberfläche und einem *Gas* verursachte Kraft, welche sich auf die Bewegungen der „Lichtmühle" (5) beziehen.

Aymonnet (6) hat durch Untersuchung der Aenderungen der Wärmevertheilung in dem Spectrum mit der Temperatur gefunden, daſs das *Flintglas* weniger *diatherman* wird, wenn die Temperatur sinkt, während dadurch eine Lösung von *Jod in Chloroform* mehr diatherman wird. — Derselbe (7) beschreibt ein neues Verfahren zur Untersuchung der Wärmespectren.

Alex. Naumann (8) hat im Anschluſs an Seine (9) frühere Arbeit über das Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff und dessen thermische Ursachen durch Versuche nachgewiesen, daſs die Einwirkung des *Broms auf Schwefelwasserstoff*, sowohl bei Abwesenheit als bei Gegenwart von Wasser, den in beiden Fällen *positiven Wärmewerthen* entsprechend, eine unbegrenzte ist. Auf den gleichzeitig gebildeten flüssigen Bromschwefel wirkt Schwefelwasserstoff nur sehr träge ein. Zur *Herstellung* eines stetigen Stromes *von Bromwasserstoff* und

(1) Compt. rend. **82**, 1484. — (2) Compt. rend. **82**, 781, 815; Instit. 1876, 174; Dingl. pol. J. **221**, 446. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 388 bis 391; Phil. Mag. [5] **2**, 231. — (4) Jahresber. f. 1874, 19. — (5) Siehe bezüglich dieses auch Radiometer genannten Apparates Jahresber. f. 1875, 59. Die Untersuchungen über das *Radiometer*, welche sich stets weiter ausdehnen und deren Mittheilung über den Rahmen dieses Berichts hinausgeht, sollen in Zukunft an diesem Orte nicht mehr besprochen werden. *F.* — (6) Compt. rend. **82**, 1153; Phil. Mag. [5] **2**, 158. — (7) Compt. rend. **82**, 1102. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1574. — (9) Jahresber. f. 1869, 104.

einer concentrirten Bromwasserstofflösung legen die mitgetheilten Beobachtungen ein zweckmäfsiges Verfahren nahe. Nachdem nämlich das in dem Umsetzungsgefäfs für Brom und Schwefelwasserstoff enthaltene Wasser sich mit Bromwasserstoff gesättigt hat, wird weiter aufgelöstes Brom durch eingeleiteten Schwefelwasserstoff in gasförmig entweichenden Bromwasserstoff verwandelt, welchen man von vorgelegtem Wasser bis zur Sättigung absorbiren lassen kann.

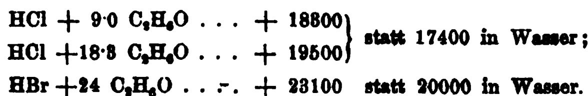
J. Thomsen (1) bemerkt zur Geschichte des *Einflusses der Temperatur auf die chemische Wärmeentwicklung* mit Bezug auf die Ihm (2) gegenüber erfolgten Prioritätserörterungen von Favre (3) von L. Pfaundler (2) und von Alex. Naumann (2) (Letzter für Berthelot), dafs Er keine Ausprüche bezüglich der Formel geltend mache, legt aber Gewicht darauf, dafs die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung erst durch Seine Untersuchung in vollem Maafse bestätigt worden ist.

E. J. Maumené (4) theilt im Anschlufs an Seine (5) früheren Beobachtungen mit, dafs auch frisch auf ungefähr 300° erhitztes *Olivenöl*, bei gleichbleibender Farbe und Dichte, sich *thermisch* anders verhält als altes, indem 50 g desselben bei der Behandlung mit 18·4 g (10 cbcm) frisch zum Sieden erhitzter Schwefelsäure nur eine Temperatur von 34° geben, wie wenn weder das eine noch andere Medium vorher erhitzt worden ist.

Aymonnet (6) zieht aus Beobachtungen über Wärmeabsorption von Lösungen den Schlufs, dafs das auf Atomgewichte bezogene *Wärmeabsorptionsvermögen* für alle einfachen Körper gleich ist, 1) wenn sie in demselben Mittel gelöst sind und 2) wenn sie Bestandtheile von Verbindungen von analoger chemischer Constitution sind.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 307. — (2) Jahresber. f. 1873, 65. — (3) Bull. soc. chim. [2] **21**, 487; siehe auch Jahresber. f. 1873, 64. — (4) Compt. rend. **82**, 418. — (5) Jahresber. f. 1875, 64. — (6) Compt. rend. **83**, 971; ausführl. Bull. soc. chim. [2] **26**, 535 bis 540.

Berthelot (1) hat die *Lösungswärmen der Wasserstoffsäuren in Alkohol* bestimmt :



$HCl + 9{\cdot}0\ C_2H_6O$ . . . + 18800 } statt 17400 in Wasser;
$HCl + 18{\cdot}3\ C_2H_6O$ . . . + 19500 }
$HBr + 24\ C_2H_6O$ . . . + 23100 statt 20000 in Wasser.

J. Thomsen (2) bespricht auch (3) die zur Bestimmung der *Lösungswärme der Niederschläge* und anderer schwerlöslicher Körper benutzten Methoden.

Nach Berthelot (4) zeigt die *Lösungswärme wenig löslicher Körper* dieselben Aenderungen des Zeichens und der Gröfse, wie diejenige sehr löslicher Körper (5).

Kalkhydrat CaO_2H_2 bei 15° ungefähr		+ 3000;
Strontiumsulfat $SrSO_4$, wasserfrei } Calciumsulfat $CaSO_4$, $2\,H_2O$, wasserhaltig }	bei gewöhnl. Temperatur	fast 0,
	wenig unterhalb 15°	positiv,
	oberhalb 25°	negativ;
Bleichlorid $PbCl_2$		— 6000;
Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OK$		— 10000.

J. Thomsen (6) hat die Untersuchungen über die *Neutralisation* durch einige weitere Versuche bereichert und auf die allgemeinen Hauptergebnisse einen Rückblick geworfen. Während die Neutralisationswärme der *Alkalien* mit Einschlufs von Thalliumhydrat und *alkalischen Erden* grofse Verschiedenheit zeigt, wenn man diese Körper als Anhydride oder als Hydrate in Säuren löst, verschwinden alle Ungleichheiten, wenn man die Neutralisationswärme der wässerigen Lösungen derselben untersucht und wenn die resultirenden Verbindungen als Lösungen verbleiben. In diesem Falle beträgt die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation von 2 Aeq. Base für Chlorwasserstoffsäure 27500 cal und für Schwefelsäure 31300 cal. Es sind diese Werthe die *wahre Neutralisationswärme* der erwähnten Basen. Ganz dieselbe Neutralisationswärme zeigen die sich dem Kali-

(1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 347. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 268. — (3) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1875, 64. — (4) Ann. chim. phys. [5] **9**, 43 bis 53. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1874, 77 bis 80. — (6) J. pr. Chem. [2] **13**, 241 bis 270.

hydrat anschliefsenden zusammengesetzten Basen : *Tetramethylammoniumhydrat*, *Triäthylsulfinhydrat* und *Platodiaminhydrat*. Dagegen ist die Neutralisationswärme des *Ammoniaks* bedeutend geringer : für Schwefelsäure 28150 cal, und für Chlorwasserstoffsäure 24540 cal. Dieselbe ändert sich nicht, wenn für H Alkoholradikale der Reihe C_nH_{2n+1} substituirt werden : für *Triäthylamin* ist die Neutralisationswärme beziehungsweise 28340 und 25040 cal. Die *aromatischen Amine* zeigen dagegen eine bedeutend geringere Neutralisationswärme : für 2 Mol. *Anilin* und *Toluidin* beträgt sie für Chlorwasserstoff nur 15000 bis 16000 cal. Auch das *Hydroxylamin* giebt mit Chlorwasserstoffsäure nur 18500 cal. Auch für die sauerstoffhaltigen organischen Basen wird die Neutralisationswärme des Typus herabgedrückt : es hat z. B. das *Methylchininhydrat* etwa 20000 cal für Chlorwasserstoffsäure, während dem *Tetramethylammoniumhydrat* 27500 cal entspricht; das *Triäthylstibinoxyd* gab mit 1 Mol. Schwefelsäure nur 3650 cal. Weit gröfser noch wird der Unterschied, wenn die sauerstoffhaltigen Radicale wahre Säureradicale sind, wie bei den *Amiden* : für 1 Mol. *Harnstoff* ist die Neutralisationswärme nur 130 cal.

Nach G. Bethke und F. Lürmann (1) erweist sich das Welter'sche Gesetz, wonach gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der *Verbrennung* mit jedem Körper gleiche *Wärme*mengen entwickeln, für den gasförmigen Zustand der verbrennenden Körper als durchaus richtig. Nur schade, dafs die Gültigkeit desselben bei den Berechnungen, welche dieselbe erst erweisen sollen, schon von vornherein vorausgesetzt wird für die indirecte Bestimmung der latenten Vergasungswärme des Kohlenstoffs, welch' letztere als unbekannte Gröfse etwaige Nichtübereinstimmung zugeschoben bekommt.

A. Mitscherlich (2) beschreibt eingehend das Verfahren zur *Ermittelung des Verbrennnungspunkts* (3). Letzterer wird

(1) Dingl. pol. J. 220, 182. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1171 bis 1178. — (3) Jahresber. f. 1874, 59.

vermittels eines abgebildeten Apparats, welcher der Hauptsache nach einen Gasofen darstellt, in dem ein die Substanz und Sauerstoff enthaltendes Rohr erhitzt wird, gefunden entweder durch die vermittels Auge und Ohr wahrnehmbaren Entzündungen, oder durch das Zurücktreten einer Sperrflüssigkeit, oder durch Erkennung eines Verbrennungsproducts.

J. Thomsen (1) hat das *Gold* und dessen *Verbindungen* thermisch untersucht. Die unmittelbaren Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind folgende :

Reaction	Wärme-entwicklung	Erklärungen
($AuCl_3Aq$, HClAq)	4530	Diese Versuche umfassen die Reactionen der Wasserstoffsäuren auf die löslichen Haloïdverbindungen des Goldes.
($AuBr_3Aq$, HBrAq)	7700	
($AuCl_3Aq$, 3 HBrAq)	15210	
($AuBr_3Aq$, 3 HClAq)	4280	
($AuCl_4HAq$, 4 HBrAq)	13800	
($AuBr_4HAq$, 4 HClAq)	— 510	
(AuO_3H_3, 4 HBrAq)	36780	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für Brom- und Chlorwasserstoffsäure.
(AuO_3H_3, 4 HClAq)	22970	
($AuCl_4Aq$, 2 SO_2Aq)	83600	Reduction der löslichen Haloïdverbindungen durch schwefl. Säure.
($AuBr_4HAq$, 2 SO_2Aq)	61790	
(3 AuCl, HClAq)	4980	Zersetzung des Chlorürs und Bromürs durch die entsprechende Wasserstoffsäure.
(3 AuBr, HBrAq)	3650	
(2 AuBr, SO_2Aq)	42760	Reduction des Bromürs und Jodürs durch schweflige Säure.
(2 AuJ, SO_2Aq)	23400	
($AuCl_3Aq$, 3 KJAq	45660	Neutrales Goldchlorid durch Jodkalium zersetzt.
($AuBr_4H . 5 H_2O$, Aq)	— 11400	Directe Messung der Lösungswärme.
($AuCl_3$, Aq)	+ 4450	
($AuBr_3$,Aq)	— 3710	
($AuBr_3$, HBrAq)	+ 8880	Indirecte Messung derselben für $AuBr_3$.

Aus diesen Werthen sind die Wärmeentwicklungen bei der Bildung der Goldverbindungen berechnet, und zwar beziehen sich

(1) J. pr. Chem. [2] **18**, 348 bis 369.

die in der folgenden Tafel enthaltenen Werthe alle auf diejenige Modification des Goldes, welche bei Reduction einer verdünnten Chloridlösung durch schweflige Säure entsteht und auf eine mittlere Temperatur von etwa 18° :

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
(Au, Cl_3)	22820	Bildungswärme der wasserfreien Haloïdverbindungen.
(Au, Br_3)	8850	
(Au, Cl)	5810	
(Au, Br)	— 80	
(Au, J)	— 5520	
(Au_2, O_3, H_2O)	— 13190	Bildungswärme des Goldoxydhydrats.
($AuCl_3, Aq$)	+ 4450	Lösungswärme.
($AuBr_3, Aq$)	— 3760	
($AuBr_4H . 5H_2O, Aq$)	— 11400	
($AuO_3H_3, 3HBrAq$)	29180	Neutralisationswärme des Goldoxydhydrats für 3 und 4 Mol. Wasserstoffsäure.
($AuO_3H_3, 3HClAq$)	18440	
($AuO_3H_3, 4HBrAq$)	36780	
($AuO_3H_3, 4HClAq$)	22970	
(Au, Cl_3, Aq)	27270	Bildungswärme der gelösten neutralen Haloïdverbindungen
(Au, Br_3, Aq)	5090	
($Au, Cl_3, HClAq$)	31800	Bildungswärme der gelösten sauren Haloïdverbindungen.
($Au, Br_3, HBrAq$)	12790	

J. Thomsen (1) hat Bildungswärmen von Verbindungen des *Kobalts* und *Nickels* bestimmt. Die gewonnenen Zahlenwerthe gelten für eine Temperatur von etwa 18°.

Reaction	Wärmeentwicklung	Erklärungen
(Co, Cl_2)	76480	Wasserfreies Chlorür.
(Co, O, H_2O)	63400	Oxydul- und Oxydhydrat aus Metall, Sauerstoff und Wasser gebildet.
($Co_2, O_3, 3H_2O$)	149300	
($Co, O_2, SO_2, 7H_2O$)	162970	Kryst. Sulfat.
($2CoO_2H_2, O, H_2O$)	22500	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
($2Co_2O_6H_6, O, H_2O$)	— 700	Fernere Oxydation des Oxyds.
($CoO_2H_2, 2HCl Aq$)	21140	Neutralisationswärme des Oxyduls.
(CoO_2H_2, SO_3Aq)	24670	

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 413 bis 428.

Reaction	Wärme-entwicklung	Erklärungen
($CoCl_2$, Aq)	18340	Lösungswärme d. wasserfreien Chlorürs
($CoSO_4$, 7 H_2O, Aq)	— 3570	und des kryst. Sulfats.
(Co, Cl_2, Aq)	94820	Bildung von Chlorür und Sulfat in
(Co, O, SO_3Aq)	88070	wässeriger Lösung.
	—	
(Ni, Cl_2)	74530	Wasserfreies Chlorür.
(Ni, O, H_2O)	60840	Oxydul und Oxyd.
(Ni_2, O_3, 3 H_2O)	120380	
(Ni, O_2, SO_2, 7 H_2O)	162530	Kryst. Sulfat.
(2 NiO_2H_2, O, H_2O)	— 1300	Oxydation des Oxyduls zu Oxyd.
(NiO_2H_2, 2 HClAq)	22580	Neutralisationswärme.
(NiO_2H_2, SO_3Aq)	26110	
($NiCl_2$, Aq)	19170	Lösungswärme des wasserfreien Chlo-
($NiSO_4$, 7 H_2O, Aq)	— 4250	rürs und des kryst. Sulfats.
(Ni, Cl_2, Aq)	93700	Bildung von Chlorür und Sulfat in
(Ni, O, SO_3Aq)	86950	wässeriger Lösung.

J. Thomsen (1) hat die Bildungswärmen von *Zinn*verbindungen bestimmt. Die nachstehenden Werthe beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18°.

Lösen der Verbindungen in Wasser:

Reaction	Wärme-entwicklung	Erklärungen
($SnCl_4$, Aq)	29920	Wasserfreies Zinnchlorid.
($SnCl_6K_2$, Aq)	— 3380	Kaliumzinnchlorid.
($SnCl_2$, Aq)	+ 350	Wasserfreies Zinnchlorür.
($SnCl_2$. 2 H_2O, Aq)	— 5370	Krystall. wasserhaltiges Zinnchlorür.

Bildung der Chloride und Oxyde des Zinns:

Reaction	Wärme-entwicklung	Erklärungen
(Sn, Cl_2)	80790	Bildung der wasserfreien Chloride
(Sn, Cl_4)	127240	aus Metall und Chlorgas.
(Sn, O, H_2O)	68090	Bildung der Hydrate aus Metall,
(Sn, O_2, 2 H_2O)	133490	Sauerstoff und Wasser.

(1) J. pr. Chem. [2] **24**, 429.

Reaction	Wärme-entwicklung	Erklärungen
$(SnCl_2, 2H_2O)$	5720	Kryst. Zinnchlorürhydrat.
$(SnCl_2, 2KCl)$	24160	Kryst. Kaliumzinnchlorid.

Reactionen auf nassem Wege:

$(SnO_2H_2, 2HClAq)$	2770	Neutralisationswärme der Oxyde für Chlorwasserstoffsäure.
$(SnO_4H_4, 4HClAq)$	8110	
$(SnO_2H_2, 2NaOHAq)$	215	Neutralisationswärme der Oxyde für Natronhydrat.
$(SnO_4H_4, 4NaOHAq)$	9560	
(Sn, Cl_2, Aq)	81140	Wässerige Lösungen der Chloride aus Metall, Chlor und Wasser gebildet.
(Sn, Cl_4, Aq)	157160	
$(SnCl_4Aq, 2KClAq)$	− 250	Reaction von Zinnchlorid auf Kaliumchlorid in wässeriger Lösung.

J. Thomsen (1) giebt hiernach bezüglich der Bildungswärmen der *Chlormetalle* folgende vergleichende Zusammenstellungen:

$(Sn, Cl_2) = 80790$	$(Fe_2, Cl_6) = 192060$ (2) $= 3 . 64020$
$(Fe, Cl_2) = 82050$ (2)	$(Sn, Cl_4) = 127240$ (3) $= 2 . 63620$
$(Hg_2, Cl_2) = 82550$ (3)	$(Hg, Cl_2) = 63160$ (3) $= 1 . 63160$.
$(Pb, Cl_2) = 82770$ (4)	

Die Bildungswärmen der vorverzeichneten wasserfreien Chlorüre sind demnach fast ganz gleich und bei der Bildung der vorstehenden Chloride findet für gleiche Chlormengen eine gleich große Wärmeentwicklung statt.

Berthelot (5) hat die Bildungswärme des *Ozons* aus Sauerstoff unter dem Einfluſs der elektrischen (geräuschlosen) Entladung oder des elektrischen Funkens bestimmt:

$$O_2 + O = O_3 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad - 29600.$$

L. Troost und P. Hautefeuille (6) haben die Bildungswärmen der *Kohlenstoff-*, *Silicium-* und *Bor-*Verbindungen des

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 440. — (2) Jahresber. f. 1875, 81. — (3) Daselbst 80. — (4) Daselbst 82. — (5) Compt. rend. 82, 1281; Bull. soc. chim. [2] 26, 56. — (6) Ann. chim. phys. [5] 9, 56 bis 70; Compt. rend. 1875, 80, 964.

Eisens und des *Mangans* untersucht. Das *Kohleeisen* (1) gehört bei gewöhnlicher Temperatur zu den unter Wärmeabsorption aus den Elementen gebildeten Verbindungen, wie nachverzeichnete, bei der Chlorirung durch Quecksilberchlorid beobachteten Wärmeentwicklungen lehren :

1 g Eisen, Spuren von Kohlenstoff enthaltend	827,
1 g graues Gufseisen, 1 g Eisen enthaltend	879,
1 g weifses Gufseisen, 1 g Eisen enthaltend	896.

Das *Kohlemangan* (2) bildet sich unter Wärmeentbindung und das Kohlemangan Mn_3C ist den beständigsten Verbindungen der Mineralchemie vergleichbar. — Die Verbindung von *Mangan* mit *Eisen* und Kohlenstoff (3) ist ebenfalls von einer grofsen Wärmeentbindung begleitet und daher sind die *Eisenmangane* wahre chemische Verbindungen. — Die *Siliciummangane* (4) entstehen unter starker Wärmeentbindung. — Bei der Vereinigung von *Silicium* mit *Eisen* (5) ist die Wärmeentwicklung nahezu Null für den Gehalt an Silicium, welchem man in den metallurgischen Producten begegnet. — Die Bildungswärme des krystallisirten *Bormangans* $MnBo_2$ (6) aus den Elementen beträgt 2487 cal für 1 g. — Die Bildungswärme von *Boreisen* (7) mit 11 Proc. Bor und solchem mit 23 Proc. Bor aus den Elementen beträgt 517 und 1611 cal für 1 g. — Das *Phosphoreisen* (8) bildet sich unter grofser Wärmeentbindung. — Das *Schwefeleisen* (9) bildet sich wahrscheinlich unter kaum merklicher Wärmeentbindung. — Für *Schwefelmangan* und *Phosphormangan* (10), welche aus Kohlemangan dargestellt wurden, sind sichere Anzeigen vorhanden, dafs deren Bildung von einer grofsen Wärmeentbindung begleitet wird.

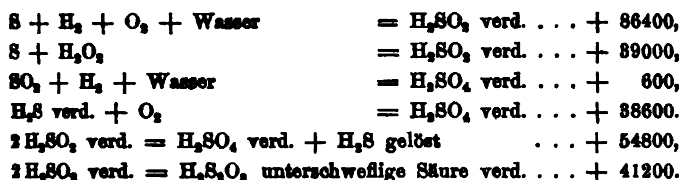
(1) Ann. chim. phys. [5] **9**, 58, 69; Compt. rend. **80**, 964, 967. — (2) Ann. chim. phys. [5] **9**, 60, 69; Compt. rend. **80**, 965, 967. — (3) Ann. chim. phys. [5] **9**, 61, 69. — (4) Ann. chim. phys. [5] **9**, 63, 69. — (5) Ann. chim. phys. [5] **9**, 61, 70. — (6) Ann. chim. phys. [5] **9**, 66; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 190. — (7) Ann. chim. phys. [5] **9**, 66; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 190. — (8) Ann. chim. phys. [5] **9**, 68. — (9) Ann. chim. phys. [5] **9**, 68. — (10) Ann. chim. phys. [5] **9**, 68.

Berthelot (1) hat die Bildungswärme des *unterschwefligs. Kaliums* aus den Elementen unter Benutzung verschiedenartiger, von verschiedenen Forschern beobachteter Wärmeentwicklungen abgeleitet :



$$S_2 + O_3 + K_2 = K_2S_2O_3 \quad \ldots\ldots + 274000 \text{ cal.}$$

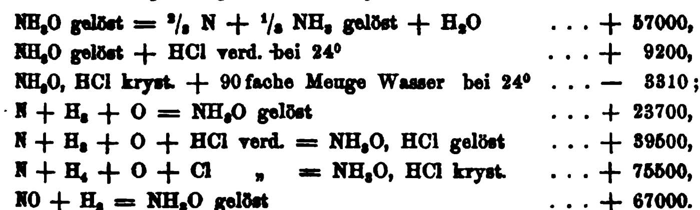
Berthelot (2) hat die Bildungs- und Umsetzungswärme der *hydroschwefligen Säure* abgeleitet :



$S + H_2 + O_2$ + Wasser	$= H_2SO_2$ verd. . . .	+ 86400,
$S + H_2O_2$	$= H_2SO_2$ verd. . . .	+ 89000,
$SO_2 + H_2$ + Wasser	$= H_2SO_4$ verd. . . .	+ 600,
H_2S verd. $+ O_2$	$= H_2SO_4$ verd. . . .	+ 38600.
$2\,H_2SO_2$ verd. $= H_2SO_4$ verd. $+ H_2S$ gelöst	. . .	+ 54800,
$2\,H_2SO_2$ verd. $= H_2S_2O_3$ unterschweflige Säure verd.	. . .	+ 41200.

Der letzte Werth erklärt die gröfsere Beständigkeit der gewöhnlichen *unterschwefligs.* Salze, indem unter sonst gleichen Verhältnissen die Systeme um so beständiger sind, einen je beträchtlicheren Antheil ihrer Energie sie verloren haben.

Berthelot (3) hat folgende Bildungs- und Umwandlungswärmen des *Hydroxylamins*, Oxyammoniaks, bestimmt :



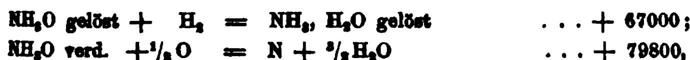
NH_3O gelöst $= {}^2/_3\,N + {}^1/_3\,NH_3$ gelöst $+ H_2O$	. . . + 57000,
NH_3O gelöst $+ HCl$ verd. bei 24°	. . . + 9200,
NH_3O, HCl kryst. + 90fache Menge Wasser bei 24°	. . . — 3310;
$N + H_3 + O = NH_3O$ gelöst	. . . + 23700,
$N + H_3 + O + HCl$ verd. $= NH_3O, HCl$ gelöst	. . . + 39500,
$N + H_4 + O + Cl$ „ $= NH_3O, HCl$ kryst.	. . . + 75500,
$NO + H_3 = NH_3O$ gelöst	. . . + 67000.

Die rein theoretischen Reactionen :



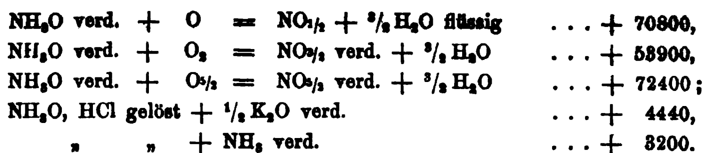
NH_3 gelöst $+ O = NH_3O$ gelöst	. . . — 11400,
NH_3, HCl fest $+ O = NH_3O, HCl$ kryst.	. . . — 15100.

Ferner die Reactionen :



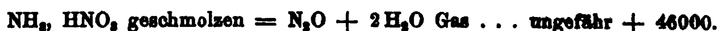
NH_3O gelöst $+ H_2 = NH_3, H_2O$ gelöst	. . . + 67000;
NH_3O verd. $+ {}^1/_2O = N + {}^3/_2H_2O$	. . . + 79800,

(1) Compt. rend. 82, 400; Ann. chim. phys. [5] 9, 156. — (2) Compt. rend. 82, 416; Chem. Centr. 1876, 572. — (3) Compt. rend. 82, 473; Chem. Centr. 1876, 620.



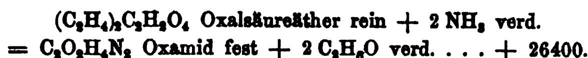
NH_3O verd. + O = $NO_{1/2}$ + $^3/_2 H_2O$ flüssig . . . + 70800,
NH_3O verd. + O_2 = $NO_{3/2}$ verd. + $^3/_2 H_2O$ . . . + 53900,
NH_3O verd. + $O_{5/2}$ = $NO_{5/2}$ verd. + $^3/_2 H_2O$ . . . + 72400;
NH_3O, HCl gelöst + $^1/_2 K_2O$ verd. . . . + 4440,
„ „ + NH_3 verd. . . . + 3200.

Berthelot (1) hat die Zersetzungswärme des *salpeters. Ammoniaks* bestimmt :



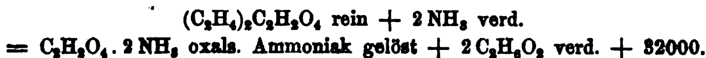
NH_3, HNO_3 geschmolzen = N_2O + $2 H_2O$ Gas . . . ungefähr + 46000.

Berthelot (2) hat die Bildungswärme der *Amide* untersucht :



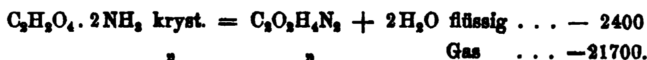
$(C_2H_4)_2C_2H_2O_4$ Oxalsäureäther rein + $2 NH_3$ verd.
= $C_2O_2H_4N_2$ Oxamid fest + $2 C_2H_6O$ verd. . . . + 26400.

Nun ist nach den mit Natron erhaltenen Werthen :



$(C_2H_4)_2C_2H_2O_4$ rein + $2 NH_3$ verd.
= $C_2H_2O_4 . 2 NH_3$ oxals. Ammoniak gelöst + $2 C_2H_6O_2$ verd. + 32000.

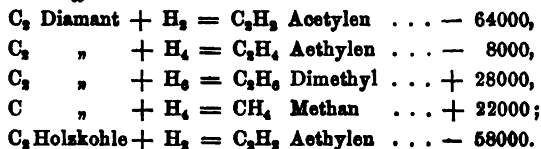
Zieht man von dem Unterschied 32000 — 26400 = 5600 die Lösungswärme des oxals. Ammoniaks, —8000, ab, so erhält man die Bildungswärme des *Oxamids* aus dem festen Ammoniaksalz :



$C_2H_2O_4 . 2 NH_3$ kryst. = $C_2O_2H_4N_2$ + $2 H_2O$ flüssig . . . — 2400
„ „ Gas . . . —21700.

Umgekehrt entbindet die Aufnahme von Wasser durch das Oxamid unter Bildung von oxals. Ammoniak 2400 cal. Die Bildungswärme des gelösten *Formamids* aus dem gelösten ameisens. Ammoniak beträgt —1000 cal.

Berthelot (3) hat die Bildungswärmen einiger einfachen *Kohlenwasserstoffe* bestimmt :

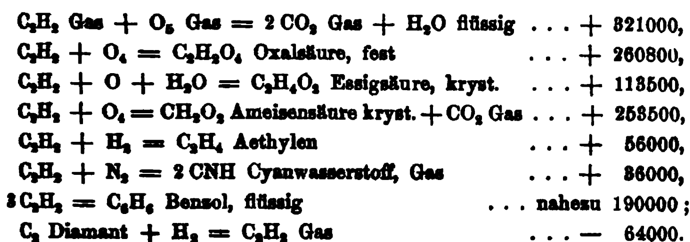


C_2 Diamant + H_2 = C_2H_2 Acetylen . . . — 64000,
C_2 „ + H_4 = C_2H_4 Aethylen . . . — 8000,
C_2 „ + H_6 = C_2H_6 Dimethyl . . . + 28000,
C „ + H_4 = CH_4 Methan . . . + 22000;
C_2 Holzkohle + H_2 = C_2H_2 Aethylen . . . — 58000.

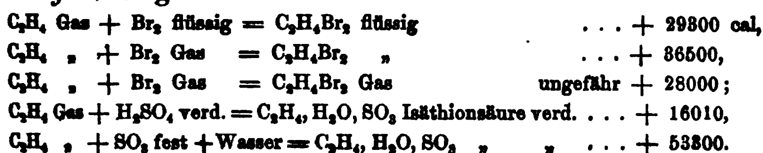
Ueberhaupt sind den obigen Zahlen + 3000 cal zuzufügen, wenn man Holzkohle als Ausgangspunkt nimmt.

(1) Compt. rend. [illegible], 982; Bull. soc. chim. [2] [illegible], 118. — (2) Compt. rend. [illegible], 399; Ann. chim. phys. [5] [illegible], 348. — (3) Ann. chim. phys. [5] [illegible], 173 bis 174; Compt. rend. [illegible], 28, 29.

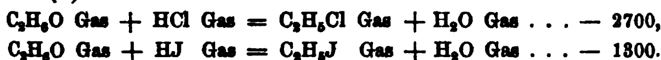
Berthelot (1) hat einige Umwandlungswärmen des *Acetylens* bestimmt :


C_2H_2 Gas + O_5 Gas = 2 CO_2 Gas + H_2O flüssig . . . + 321000,
C_2H_2 + O_4 = $C_2H_2O_4$ Oxalsäure, fest . . . + 260800,
C_2H_2 + O + H_2O = $C_2H_4O_2$ Essigsäure, kryst. . . . + 113500,
C_2H_2 + O_4 = CH_2O_2 Ameisensäure kryst. + CO_2 Gas . . . + 253500,
C_2H_2 + H_2 = C_2H_4 Aethylen . . . + 56000,
C_2H_2 + N_2 = 2 CNH Cyanwasserstoff, Gas . . . + 36000,
3 C_2H_2 = C_6H_6 Benzol, flüssig . . . nahezu 190000 ;
C_2 Diamant + H_2 = C_2H_2 Gas . . . — 64000.

Berthelot (2) hat folgende Verbindungswärmen des *Aethylens* mitgetheilt :

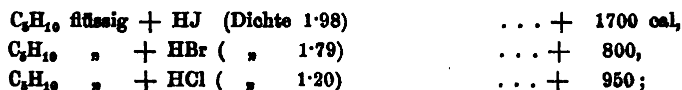

C_2H_4 Gas + Br_2 flüssig = $C_2H_4Br_2$ flüssig . . . + 29300 cal,
C_2H_4 „ + Br_2 Gas = $C_2H_4Br_2$ „ . . . + 36500,
C_2H_4 „ + Br_2 Gas = $C_2H_4Br_2$ Gas ungefähr + 28000 ;
C_2H_4 Gas + H_2SO_4 verd. = C_2H_4, H_2O, SO_3 Isäthionsäure verd. . . . + 16010,
C_2H_4 „ + SO_3 fest + Wasser = C_2H_4, H_2O, SO_3 „ „ . . . + 53300.

Berthelot (3) hat die Bildungswärme von *Aethylchlorid* und *-Jodid* unter der Voraussetzung berechnet, dafs die Aether des Aethylens die nämlichen Zahlen geben, wie diejenigen des Amylens (4) :


C_2H_6O Gas + HCl Gas = C_2H_5Cl Gas + H_2O Gas . . . — 2700,
C_2H_6O Gas + HJ Gas = C_2H_5J Gas + H_2O Gas . . . — 1300.

Ist die Wasserstoffsäure allein gasförmig, so hätte man für C_2H_5Cl 3400 und für C_2H_5J 6000; wären dagegen alle Componenten in Wasser gelöst, so hätte man —16600 für C_2H_5Cl und —16000 für C_2H_5J, indem die Aether unlöslich sind.

Berthelot (5) hat folgende Verbindungswärmen des *Amylens* mit den Wasserstoffsäuren mitgetheilt:

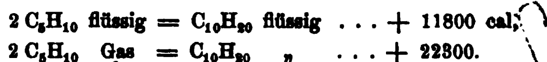

C_5H_{10} flüssig + HJ (Dichte 1·98) . . . + 1700 cal,
C_5H_{10} „ + HBr („ 1·79) . . . + 800,
C_5H_{10} „ + HCl („ 1·20) . . . + 950 ;

(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 165 bis 174; Compt. rend. 82, 24, 28; Chem. Centr. 1876, 136. — (2) Compt. rend. 82, 125, 190; Ann. chim. phys. [5] 9, 296, 306. — (3) Ann. chim. phys. [5] 9, 346 bis 348; Compt. rend. 82, 397. — (4) Siehe diese Seite unten. — (5) Ann. chim. phys. [5] 9, 292 bis 296; Compt. rend. 82, 124; Chem. Centr. 1876, 185.

C_5H_{10} flüssig + HJ Gas . . . + 17600 cal,
C_5H_{10} „ + HBr „ . . . + 15200,
C_5H_{10} „ + HCl „ . . . + 14800;
C_5H_{10} Gas + HJ Gas = $C_5H_{10}HJ$ flüssig . . . + 22900,
C_5H_{10} „ + HBr „ = $C_5H_{10}HBr$ „ . . . + 20500,
C_5H_{10} „ + HCl „ = $C_5H_{10}HCl$ „ . . . + 20000.

Die *Verdampfungswärme* des Amylens wurde bei 12·5° in einem Luftstrom für C_5H_{10} zu —5250 cal gefunden.

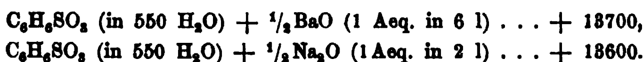
Nach Berthelot (1) beträgt die Wärmeentwicklung bei der Polymerisirung des *Amylens* unter dem Einfluſs des Schwefelsäurehydrats :


2 C_5H_{10} flüssig = $C_{10}H_{20}$ flüssig . . . + 11800 cal;
2 C_5H_{10} Gas = $C_{10}H_{20}$ „ . . . + 22300.

Berthelot (2) hat folgende Verbindungswärmen des *Benzols* mitgetheilt :

C_6H_6 Gas + H_2SO_4 verd. = $C_6H_6SO_3$ verd. + H_2O . . . + 4600,
C_6H_6 flüssig + H_2SO_4 verd. = $C_6H_6SO_3$ verd. + H_2O . . . + 14300;
C_6H_6 flüssig + SO_3 fest + Wasser = $C_6H_6SO_3$ verd. . . . + 34700,
C_6H_6 Gas + SO_3 fest + Wasser = $C_6H_6SO_3$ verd. . . . + 41900;
C_6H_6 flüssig + SO_2 Gas + O + Wasser = $C_6H_6SO_3$ verd. . . . + 700.

Berthelot (3) hat die Neutralisationswärme der *Benzolsulfosäure* bestimmt bei 13° :


$C_6H_6SO_3$ (in 550 H_2O) + $^1/_2$BaO (1 Aeq. in 6 l) . . . + 13700,
$C_6H_6SO_3$ (in 550 H_2O) + $^1/_2Na_2O$ (1 Aeq. in 2 l) . . . + 13600.

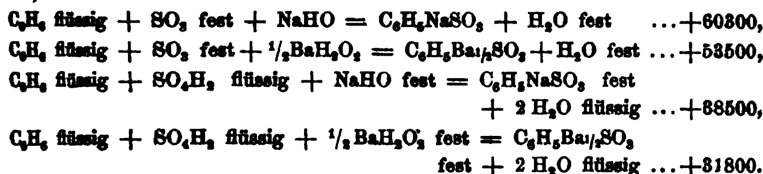
Diese Zahlen stimmen überein mit denjenigen für Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Essigsäure u. s. w.

Berthelot (4) hat die Lösungswärmen von *benzolsulfosaurem Natrium* und *Baryum* bestimmt :

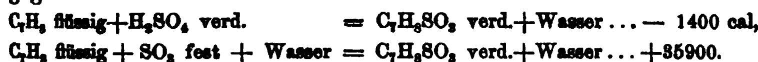
$C_6H_5NaSO_3$ wasserfrei + 50faches Gewicht Wasser bei 14° . . . — 820,
$C_6H_5NaSO_3$, 2 H_2O + „ „ „ „ . . . — 3420,
$C_6H_5Ba_{1/2}SO_3$ wasserfrei + „ „ „ „ . . . + 1815,
$C_6H_5Ba_{1/2}SO_3$, $^3/_2$ H_2O + „ „ „ bei 18° . . . — 1320.

(1) Compt. rend. 82, 191; Ann. chim. phys. [5] 9, 306. — (2) Compt. rend. 82, 185; Ann. chim. phys. [5] 9, 298 bis 303; Chem. Centr. 1876, 189. — (3) Compt. rend. 82, 189; Ann. chim. phys. [5] 9, 304; Chem. Centr. 1876, 190. — (4) Compt. rend. 82, 189; Ann. chim. phys. [5] 9, 304; Chem. Centr. 1876, 190.

Aus den vorverzeichneten Ergebnissen leitet Berthelot (1) die folgenden Bildungswärmen für die *festen Salze der Benzolsulfosäure* ab :


C_6H_6 flüssig + SO_3 fest + NaHO = $C_6H_5NaSO_3$ + H_2O fest ...+60300,
C_6H_6 flüssig + SO_3 fest + $^1/_2BaH_2O_2$ = $C_6H_5Ba_{1/2}SO_3$ + H_2O fest ...+53500,
C_6H_6 flüssig + SO_4H_2 flüssig + NaHO fest = $C_6H_5NaSO_3$ fest + 2 H_2O flüssig ...+88500,
C_6H_6 flüssig + SO_4H_2 flüssig + $^1/_2BaH_2O_2$ fest = $C_6H_5Ba_{1/2}SO_3$ fest + 2 H_2O flüssig ...+31800.

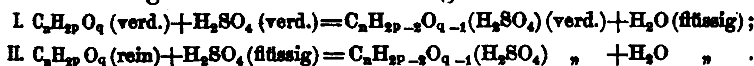
Berthelot (2) hat folgende Verbindungswärmen des *Toluols* gegeben :


C_7H_8 flüssig + H_2SO_4 verd. = $C_7H_8SO_3$ verd. + Wasser ... — 1400 cal,
C_7H_8 flüssig + SO_3 fest + Wasser = $C_7H_8SO_3$ verd. + Wasser ... +35900.

Berthelot (3) hat die nachfolgenden *Lösungswärmen* einiger *Alkohole* im 100- bis 120fachen Gewicht Wasser gefunden :

Methylalkohol	CH_4O	+ 2000 ungefähr,
Aethylalkohol	C_2H_6O	+ 2540
Propylalkohol, normaler	C_3H_8O	+ 3050
Isopropylalkohol (aus Aceton)	C_3H_8O	+ 3450
Isobutylalkohol (Gährungs-)	$C_4H_{10}O$	+ 2880
Amylalkohol (Gährungs-)	$C_5H_{12}O$	+ 2800
Glycerin	$C_3H_8O_3$	+ 1510.

Berthelot (4) hat für die Umwandlung der *Alkohole* in *Alkoholschwefelsäuren* die folgenden Wärmeentwicklungen bestimmt. Sie gelten für die Umsetzungen :

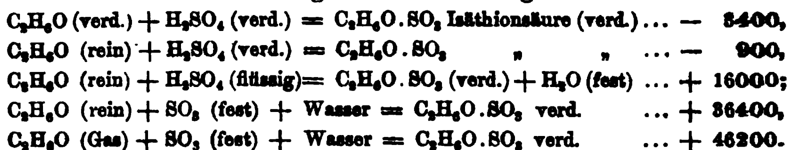

I. $C_nH_{2p}O_q$ (verd.) + H_2SO_4 (verd.) = $C_nH_{2p-2}O_{q-1}(H_2SO_4)$ (verd.) + H_2O (flüssig) ;
II. $C_nH_{2p}O_q$ (rein) + H_2SO_4 (flüssig) = $C_nH_{2p-2}O_{q-1}(H_2SO_4)$ „ + H_2O „ .

		I.	II.
Methylalkohol	CH_4O	— 5100 cal	+ 18800 cal
Aethylalkohol	C_2H_6O	— 4700	+ 14700
Propylalkohol, normaler	C_3H_8O	— 4050	+ 15900
Isopropylalkohol (aus Aceton)	C_3H_8O	— 3300	+ 17100
Isopropylalkohol (Gährungs-)	$C_4H_{10}O$	— 2200	+ 17600
Amylalkohol (Gährungs-)	$C_5H_{12}O$	— 200	+ 19500
Glycerin *)	$C_3H_8O_3$	— 3200	+ 15200.

*) Diese Berechnung für Glycerin ist nach dem Gewicht der neutralisirten Schwefelsäure ausgeführt, ohne zu untersuchen, ob mehrere Verbindungen entstehen.

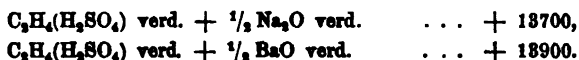
(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 305; Compt. rend. 82, 189; Chem. Centr. 1876, 190. — (2) Compt. rend. 82, 190; Ann. chim. phys. [5] 9, 305; Chem. Centr. 1876, 190. — (3) Compt. rend. 82, 247. — (4) Compt. rend. 82, 247; Ann. chim. phys. [5] 9, 307 bis 316; Chem. Centr. 1876, 204.

Berthelot (1) hat für die Umwandlungswärme von *Alkohol* in *Isäthionsäure* folgende Werthe abgeleitet :

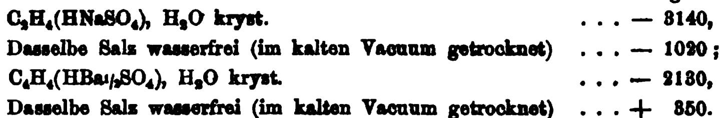


C_2H_6O (verd.) + H_2SO_4 (verd.) = $C_2H_6O . SO_2$ Isäthionsäure (verd.) ... — 8400,
C_2H_6O (rein) + H_2SO_4 (verd.) = $C_2H_6O . SO_2$ „ „ ... — 900,
C_2H_6O (rein) + H_2SO_4 (flüssig) = $C_2H_6O . SO_2$ (verd.) + H_2O (fest) ... + 16000;
C_2H_6O (rein) + SO_3 (fest) + Wasser = $C_2H_6O . SO_2$ verd. ... + 36400,
C_2H_6O (Gas) + SO_3 (fest) + Wasser = $C_2H_6O . SO_2$ verd. ... + 46200.

Berthelot (2) hat folgende Neutralisationswärmen der *Aethylschwefelsäure* und Lösungswärmen der Natrium- und Baryumsalze bestimmt :

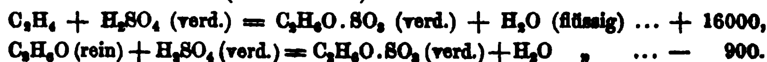


$C_2H_4(H_2SO_4)$ verd. + $^1/_2$ Na_2O verd. ... + 13700,
$C_2H_4(H_2SO_4)$ verd. + $^1/_2$ BaO verd. ... + 13900.



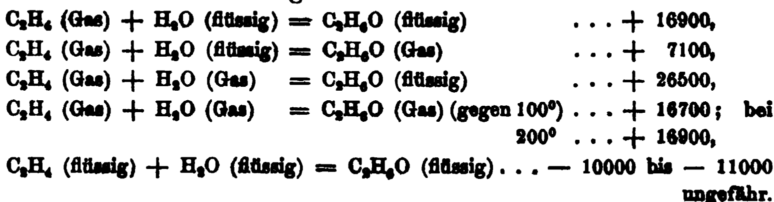
	Lösungswärme
$C_2H_4(HNaSO_4)$, H_2O kryst.	... — 3140,
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet)	... — 1020;
$C_4H_4(HBa_{1/2}SO_4)$, H_2O kryst.	... — 2130,
Dasselbe Salz wasserfrei (im kalten Vacuum getrocknet)	... + 350.

Berthelot (3) hat die Bildungswärme des *Alkohols* aus Aethylen und Wasser abgeleitet aus den Bildungswärmen der *Isäthionsäure*, einerseits aus Aethylen (siehe S. 91) und andererseits aus Alkohol (siehe oben) :



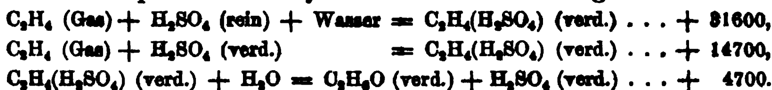
C_2H_4 + H_2SO_4 (verd.) = $C_2H_6O . SO_2$ (verd.) + H_2O (flüssig) ... + 16000,
C_2H_6O (rein) + H_2SO_4 (verd.) = $C_2H_6O . SO_2$ (verd.) + H_2O „ ... — 900.

Hiernach ist die Bildungswärme des Alkohols :



C_2H_4 (Gas) + H_2O (flüssig) = C_2H_6O (flüssig) ... + 16900,
C_2H_4 (Gas) + H_2O (flüssig) = C_2H_6O (Gas) ... + 7100,
C_2H_4 (Gas) + H_2O (Gas) = C_2H_6O (flüssig) ... + 26500,
C_2H_4 (Gas) + H_2O (Gas) = C_2H_6O (Gas) (gegen 100°) ... + 16700; bei 200° ... + 16900,
C_2H_4 (flüssig) + H_2O (flüssig) = C_2H_6O (flüssig) ... — 10000 bis — 11000 ungefähr.

Für die experimentelle Synthese des Alkohols ergiebt sich

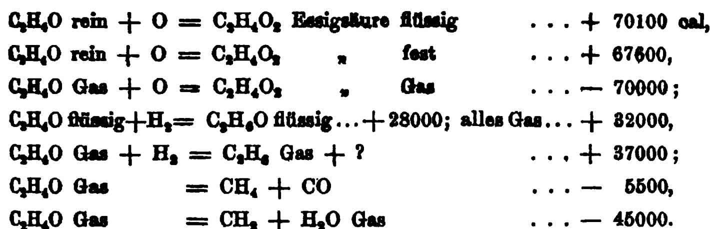


C_2H_4 (Gas) + H_2SO_4 (rein) + Wasser = $C_2H_4(H_2SO_4)$ (verd.) ... + 31600,
C_2H_4 (Gas) + H_2SO_4 (verd.) = $C_2H_4(H_2SO_4)$ (verd.) ... + 14700,
$C_2H_4(H_2SO_4)$ (verd.) + H_2O = C_2H_6O (verd.) + H_2SO_4 (verd.) ... + 4700.

(1) Compt. rend. 82, 249; Chem. Centr. 1876, 206. — (2) Compt. rend. 82, 246, 247; Chem. Centr. 1876, 204. — (3) Ann. chim. phys. [5] 9, 328 bis 332; Compt. rend. 82, 293; Chem. Centr. 1876, 297.

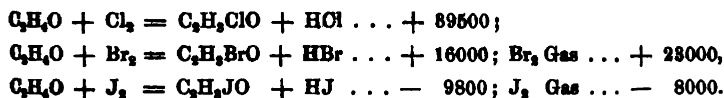
Daher vollzieht sich die Synthese des Alkohols aus Aethylen und Wasser durch Reactionen mit den Wärmeentbindungen 14700 + 4700 = + 19400, wovon + 2500 abzuziehen ist, um zu dem reinen Alkohol zu gelangen, was + 16900 ergiebt.

Berthelot (1) hat für verschiedene Umwandlungen und Bildungsweisen des *Aldehyds* die Wärmeentwicklungen kennen gelehrt :



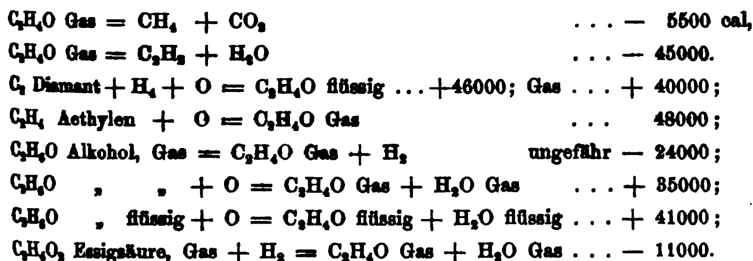
C_2H_4O rein + O = $C_2H_4O_2$ Essigsäure flüssig . . . + 70100 cal,
C_2H_4O rein + O = $C_2H_4O_2$ " fest . . . + 67600,
C_2H_4O Gas + O = $C_2H_4O_2$ " Gas . . . — 70000;
C_2H_4O flüssig + H_2 = C_2H_6O flüssig . . . + 28000; alles Gas . . . + 32000,
C_2H_4O Gas + H_2 = C_2H_6 Gas + ? . . . + 37000;
C_2H_4O Gas = CH_4 + CO . . . — 5500,
C_2H_4O Gas = CH_2 + H_2O Gas . . . — 45000.

Die beiden letzten Reactionen werden durch Hitze, also durch eine fremde Energie vollbracht.



C_2H_4O + Cl_2 = C_2H_3ClO + HCl . . . + 39500;
C_2H_4O + Br_2 = C_2H_3BrO + HBr . . . + 16000; Br_2 Gas . . . + 23000,
C_2H_4O + J_2 = C_2H_3JO + HJ . . . — 9800; J_2 Gas . . . — 8000.

Dem negativen Werth für die Jodverbindung entspricht die Unausführbarkeit der directen Bildung.



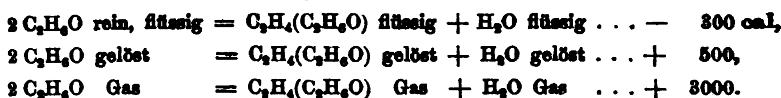
C_2H_4O Gas = CH_4 + CO_2 . . . — 5500 cal,
C_2H_4O Gas = C_2H_2 + H_2O . . . — 45000.
C_2 Diamant + H_4 + O = C_2H_4O flüssig . . . + 46000; Gas . . . + 40000;
C_2H_4 Aethylen + O = C_2H_4O Gas . . . 48000;
C_2H_6O Alkohol, Gas = C_2H_4O Gas + H_2 ungefähr — 24000;
C_2H_6O " " + O = C_2H_4O Gas + H_2O Gas . . . + 35000;
C_2H_6O " flüssig + O = C_2H_4O flüssig + H_2O flüssig . . . + 41000;
$C_2H_4O_2$ Essigsäure, Gas + H_2 = C_2H_4O Gas + H_2O Gas . . . — 11000.

Die letztvorstehende Reaction ist nicht direct ausführbar.

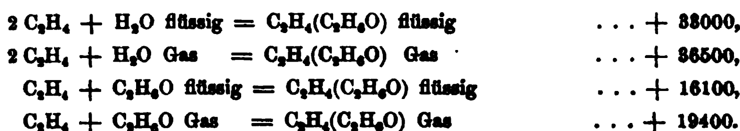
Die *Verdampfungswärme* des Aldehyds bei gewöhnlicher Temperatur wurde für C_2H_4O im Mittel zu — 6000 cal. gefunden.

(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 174 bis 180; Compt. rend. 82, 119; Chem. Centr. 1876, 170.

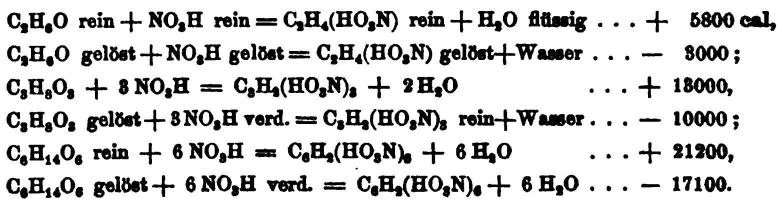
Berthelot (1) hat die Bildungswärmen des *Aethers* bestimmt. Für die Bildung aus Alkohol:


2 C_2H_6O rein, flüssig = $C_2H_4(C_2H_6O)$ flüssig + H_2O flüssig . . . − 300 cal,
2 C_2H_6O gelöst = $C_2H_4(C_2H_6O)$ gelöst + H_2O gelöst . . . + 500,
2 C_2H_6O Gas = $C_2H_4(C_2H_6O)$ Gas + H_2O Gas . . . + 3000.

Für die Bildung aus Aethylen:

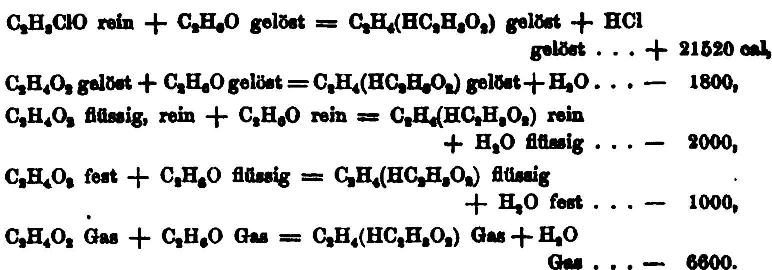

2 C_2H_4 + H_2O flüssig = $C_2H_4(C_2H_6O)$ flüssig . . . + 33000,
2 C_2H_4 + H_2O Gas = $C_2H_4(C_2H_6O)$ Gas . . . + 36500,
C_2H_4 + C_2H_6O flüssig = $C_2H_4(C_2H_6O)$ flüssig . . . + 16100,
C_2H_4 + C_2H_6O Gas = $C_2H_4(C_2H_6O)$ Gas . . . + 19400.

Berthelot (2) hat die Bildungswärmen der *Salpetersäureäther* des *Aethylalkohols*, *Glycerins* und *Mannits* bestimmt:


C_2H_6O rein + NO_3H rein = $C_2H_4(HO_3N)$ rein + H_2O flüssig . . . + 5800 cal,
C_2H_6O gelöst + NO_3H gelöst = $C_2H_4(HO_3N)$ gelöst + Wasser . . . − 3000;
$C_3H_8O_3$ + 3 NO_3H = $C_3H_2(HO_3N)_3$ + 2 H_2O . . . + 13000,
$C_3H_8O_3$ gelöst + 3 NO_3H verd. = $C_3H_2(HO_3N)_3$ rein + Wasser . . . − 10000;
$C_6H_{14}O_6$ rein + 6 NO_3H = $C_6H_2(HO_3N)_6$ + 6 H_2O . . . + 21200,
$C_6H_{14}O_6$ gelöst + 6 NO_3H verd. = $C_6H_2(HO_3N)_6$ + 6 H_2O . . . − 17100.


Lösungswärme:
$C_2H_4(HO_3N)$ + 180 faches Gewicht Wasser bei 16° . . . + 990.

Berthelot (3) fand folgende Bildungswärmen des *Essigsäureäthyläthers*:


C_2H_3ClO rein + C_2H_6O gelöst = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ gelöst + HCl gelöst . . . + 21520 cal,
$C_2H_4O_2$ gelöst + C_2H_6O gelöst = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ gelöst + H_2O . . . − 1800,
$C_2H_4O_2$ flüssig, rein + C_2H_6O rein = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ rein + H_2O flüssig . . . − 2000,
$C_2H_4O_2$ fest + C_2H_6O flüssig = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ flüssig + H_2O fest . . . − 1000,
$C_2H_4O_2$ Gas + C_2H_6O Gas = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ Gas + H_2O Gas . . . − 6600.

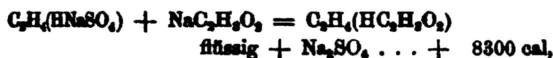
(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 332 bis 335; Compt. rend. 82, 296; Chem. Centr. 1876, 300. — (2) Compt. rend. 82, 361; Chem. Centr. 1876, 317. — (3) Ann. chim. phys. [5] 9, 342 bis 346; Compt. rend. 82, 359; Chem. Centr. 1876, 315.

Für die theoretische Bildung aus Aethylen :


C_2H_4 Gas + $C_2H_4O_2$ Gas = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ Gas . . . + 10100 cal,


C_2H_4 Gas + $C_2H_4O_2$ Gas = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ flüssig . . . + 21000.

Für die Bildung durch doppelte Umsetzung berechnet sich :


$C_2H_4(HNaSO_4)$ + $NaC_2H_3O_2$ = $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$
flüssig + Na_2SO_4 . . . + 8300 cal,


$C_2H_4(HCl)$ flüssig + $NaC_2H_3O_2$ — Aether in Gasform
= $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ flüssig + NaCl . . . + 17200, — + 12800,

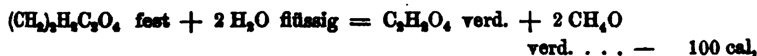

$C_2H_4(HJ)$ flüssig + $AgC_2H_3O_2$
= $C_2H_4(HC_2H_3O_2)$ flüssig + AgJ . . . + 42200, — + 38800.

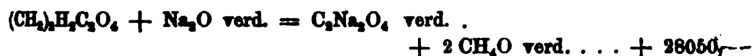
Lösungswärme :


$C_2H_4(HC_2H_3O)$ + 60 Theile Wasser bei 15° . . . + 3060 cal.


Dieß giebt für die Lösung des Gases . . . + 14000.

Berthelot (1) hat die Bildungswärme des *Oxalsäuremethyläthers* bestimmt. Die thermischen Versuche ergaben :


$(CH_2)_2H_2C_2O_4$ fest + 2 H_2O flüssig = $C_2H_2O_4$ verd. + 2 CH_4O
verd. . . . — 100 cal,


$(CH_2)_2H_2C_2O_4$ + Na_2O verd. = $C_2Na_2O_4$ verd.
+ 2 CH_4O verd. . . . + 28050,

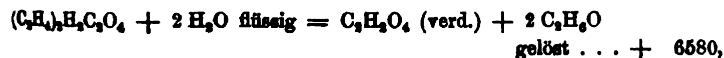

$(CH_2)_2H_2C_2O_4$ + 200 Theile Wasser . . . — 2240 ;

wonach

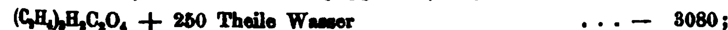

2 CH_4O gelöst + $C_2H_2O_4$ verd. = $(CH_2)_2H_2C_2O_4$ gelöst + 2 H_2O . . . — 2340,


2 CH_4O rein + $C_2H_2O_4$ = $(CH_2)_2H_2C_2O_4$ fest + 2 H_2O flüssig . . . + 1600.

Berthelot (2) hat die Bildungswärme des *Oxalsäureäthyläthers* bestimmt. Es wurde zunächst gefunden :


$(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ + 2 H_2O flüssig = $C_2H_2O_4$ (verd.) + 2 C_2H_6O
gelöst . . . + 6580,


$(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ + Na_2O verd. = $C_2Na_2O_4$ gelöst + 2 C_2H_6O verd. . . . + 35200,

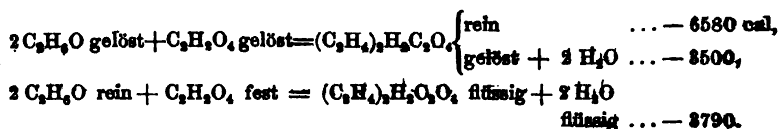

$(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ + 250 Theile Wasser . . . — 3080 ;

daher


$(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ gelöst + Wasser = $C_2H_2O_4$ gelöst + 2 C_2H_6O
gelöst . . . + 3500 ;

wonach

(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 341 bis 342; Compt. rend. 82, 358; Chem. Centr. 1876, 314. — (2) Ann. chim. phys. [5] 9, 338 bis 341; Compt. rend. 82, 356; Chem. Centr. 1876, 313.



$2\,C_2H_6O$ gelöst + $C_2H_2O_4$ gelöst = $(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ { rein . . . — 6580 cal, gelöst + $2\,H_2O$ . . . — 8500,

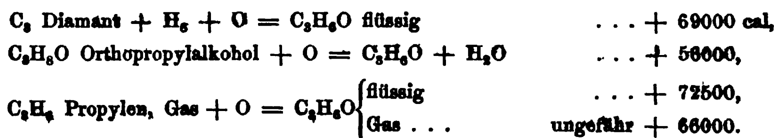
$2\,C_2H_6O$ rein + $C_2H_2O_4$ fest = $(C_2H_4)_2H_2C_2O_4$ flüssig + $2\,H_2O$ flüssig . . . — 8790.

Berthelot (1) berechnet für die Bildung des *Isopropylalkohols* unter gewissen Voraussetzungen :



C_3H_6 Gas + H_2O flüssig = C_3H_8O flüssig . . . + 16500.

Berthelot (2) hat Bildungswärmen des *Propylaldehyds* bestimmt :

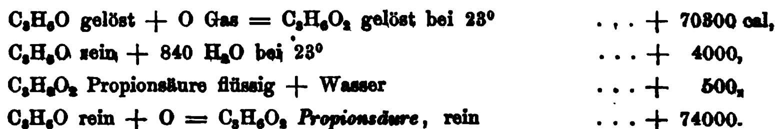


C_3 Diamant + H_6 + O = C_3H_6O flüssig . . . + 69000 cal,

C_3H_8O Orthopropylalkohol + O = C_3H_6O + H_2O . . . + 56000,

C_3H_6 Propylen, Gas + O = C_3H_6O { flüssig . . . + 72500, Gas . . . ungefähr + 66000.

Berthelot (3) giebt folgende Umwandlungswärmen des *Orthopropylaldehyds* :



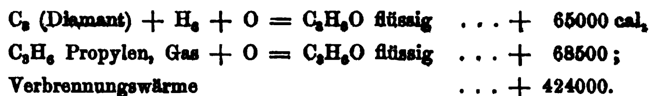
C_3H_6O gelöst + O Gas = $C_3H_6O_2$ gelöst bei 23° . . . + 70800 cal,

C_3H_6O rein + 840 H_2O bei 23° . . . + 4000,

$C_3H_6O_2$ Propionsäure flüssig + Wasser . . . + 500,

C_3H_6O rein + O = $C_3H_6O_2$ *Propionsäure*, rein . . . + 74000.

Berthelot (4) hat die Bildungs- und die Verbrennungswärme des *Acetons*, Isopropylaldehyds, bestimmt :

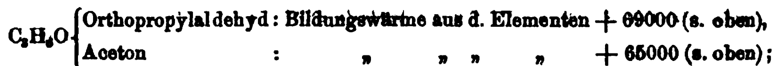


C_3 (Diamant) + H_6 + O = C_3H_6O flüssig . . . + 65000 cal,

C_3H_6 Propylen, Gas + O = C_3H_6O flüssig . . . + 68500;

Verbrennungswärme . . . + 424000.

Nach Berthelot (5) geben die *isomeren Körper* von gleicher chemischer Function bei der Entstehung aus ihren Elementen, sowie auch bei der Bildung ihrer isomeren Derivate fast die gleiche Wärmeentwicklung :



C_3H_6O { Orthopropylaldehyd : Bildungswärme aus d. Elementen + 69000 (s. oben), Aceton : „ „ „ „ + 65000 (s. oben);

(1) Ann. chim. phys. [5] 9, 335 bis 337; Chem. Centr. 1876, 300; Compt. rend. 82, 297. — (2) Compt. rend. 82, 414; Chem. Centr. 1876, 571. — (3) Compt. rend. 82, 413. — (4) Compt. rend. 82, 414. — (5) Compt. rend. 82, 415.

C_3H_6O { Propylaldehyd : Verbrennungswärme ... + 420000 (s. S. 98),
Aceton : Verbrennungswärme ... + 424000 (s. S. 98);

$C_3H_8O_2$ { Propylalkohol : Verbrennungswärme, durch Interpolation ... + 476000 bis 481000,
Isopropylalkohol : „ , indirect bestimmt ... + 476000 (1);

$C_3H_8O_2$ { Propylalkohol : Umwandlung in Propylschwefelsäure ... — 4050 resp. + 15900
Isopropylalkohol : Umwandl. in Isopropylschwefelsäure ... — 3300 resp. + 17100 } (s. S. 93);

$C_2H_6SO_4$ { Aethylschwefelsäure : Bildungswärme aus Alkohol ... — 4700 resp. + 14700 (s. S. 93),
Isäthionsäure : Bildungswärme aus Alkohol ... — 3400 resp. + 16000 (s. S. 94).

Berthelot (2) giebt in einer Abhandlung über *explosive Substanzen* folgende Zusammenstellungen :

1. Wärmeentwicklung bei der Bildung von Salpetersäurederivaten aus ihren Elementen :

	Aequivalent	Wärmeentwicklung 1 Aeq.	1 g
Salpetersäureäther $C_2H_4(NO_3H)$	91 g	+ 31000	+ 341
Nitroglycerin $C_6H_2(NO_3H)_3$	227	+ 25000	+ 110
Schiefsbaumwolle $C_6H_{10}O_5(NO_3H)_5$	549	+ 502000	+ 919
Pikrinsäure $C_6H_3(NO_2)_3O$	229	— 14000	— 66·5
Kaliumpikrat $C_6H_2K(NO_2)_3O$	267	+ 51000	+ 186
Salpetersäure NO_3H	63	+ 19000	+ 316
Kaliumnitrat NO_3K	101	+ 97300	+ 926.

Die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung explosiver Substanzen, unter Voraussetzung von gasförmigem Wasser, läfst sich nur für das Glycerin berechnen, welches allein hinreichenden Sauerstoff zur Verbrennung enthält. Dieselbe beträgt für 1 Aeq. = 227 g Nitroglycerin 405500 und für 1 g 1786 cal (3).

2. Wärmeentwicklung bei der vollständigen Verbrennung der explosiven Substanz durch freien Sauerstoff, unter Voraussetzung gasförmigen Wassers :

(1) Compt. rend. 82, 299. — (2) Ann. chim. phys. [5] 9, 161 bis 165. — (3) Vgl. den übereinstimmenden Versuch von Roux und Sarrau, Jahresber. f. 1873, 1030.

	Aeq.	Verbrennungswärme 1 Aeq.	1 g
Salpetersäureäther	91	305500	3357
Nitroglycerin	227	406500	1786
Schiefsbaumwolle	549	873500	1572
Pikrinsäure	229	668000	2919
Kaliumpikrat	267	661000	2478.

Wenn A die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung von 1 Aeq. der Kohlenstoff und Wasserstoff haltenden Substanz durch freien Sauerstoff bezeichnet und n die Anzahl der Aequivalente des angewandten Sauerstoffs, so ist die Wärmeentwicklung durch verschiedene Oxydationsmittel :

	Verbrennungswärme
Kupferoxyd, $n\frac{CuO}{2}$	A — 18600 n
Bleioxyd, $n\frac{PbO}{2}$	A — 25100 n
Zinnoxyde, $\left\{\begin{matrix} n\frac{SnO}{2} \\ n\frac{SnO_2}{4} \end{matrix}\right\}$	A — 35000 n
Antimonoxyd, $n\frac{Sb_2O_4}{8}$	A — 31000 n
Quecksilberoxyd, $n\frac{HgO}{2}$	A — 15300 n
Wismuthoxyd, $n\frac{Bi_2O_3}{6}$	A — 6600 n
Silberoxyd, $n\frac{Ag_2O}{2}$	A — 3000 n
Bleinitrat, $n\frac{Pb(NO_3)_2}{12}$	A — 5800 n
Silbernitrat, $n\frac{AgNO_3}{6}$	A — 1100 n
Kaliumnitrat, $n\frac{KNO_3}{6}$	A — 1900 n {bei Bildung von Kaliumcarbonat
Kaliumchlorat, $n\frac{KClO_3}{6}$	A + 2500 n.

Berthelot (1) kommt durch Betrachtung auch der thermischen Vorgänge bei der *Explosion des Schiefspulvers* zu fol-

(1) Compt. rend. 82, 475; Chem. Centr. 1876, 328.

gendem Schlufs : Durch die Explosion des Pulvers entstehen zunächst alle möglichen, d. h. alle unter den Versuchsbedingungen beständigen Körper, nämlich hauptsächlich Schwefel, schwefels. und kohlens. Kali, sowie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserdampf. Das Mengenverhältnifs derselben ändert sich mit den localen Umständen der Mischung und Entzündung. Würden sie während hinreichend langer Zeit in Berührung bleiben, so würden sie reciproken Wirkungen unterliegen, welche geeignet wären, sie in denjenigen einheitlichen Zustand überzuführen, welcher der gröfsten Wärmeentbindung entspricht, nämlich in Sulfat und Kohlensäure; aber die plötzliche Abkühlung gestattet diesem Zustand nicht die Verwirklichung. Trotzdem entsteht jedes der Producte in gesetzmäfsiger Weise und die chemische Umwandlung des Pulvers drückt sich in allen Fällen durch ein gleichzeitiges System sehr einfacher Gleichungen aus.

P. Champion und H. Pellet (1) beschreiben in einer weiteren (2) Mittheilung über *explosive Verbindungen* einige Versuche betreffs des Einflusses der *Stärke* auf comprimirte *Schiefsbaumwolle.*

A. Wagner (3) hat die Ergebnisse von *Explosions*versuchen an Gemischen *brennbarer Gase* mit atmosphärischer *Luft* mittels eines glühenden Platindrahtes in folgender Tabelle zusammengestellt :

(1) Monit. scientif. [3] **6**, 193. — (2) Jahresber. f. 1872, 99. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 90.

Volumverhältnifs		Auf je 1 Vol. des brennbaren Gases trifft atmosphärische Luft	In diesem Volum atmosphärischer Luft sind enthalten :		Resultate	Bemerkungen
Brennbares Gas	Atmosphär. Luft		Sauerstoff	Stickstoff		
		I. Wasserstoff:				
13	7	0·538	0·113	0·425	keine Explos.	
3	2	0·666	0·140	0·526	„ „	
1	1	1	0·210	0·790	Explosion	
1	6	6	1·260	4·740	„	
1	7	7	1·470	5·530	„	
1	8	8	1·680	6·320	„	
1	9	9	1·890	7·110	„	
1	11	11	2·310	8·690	„	Sehr schwache Explosion
1	12	12	2·520	9·480	keine Explos.	
1	13	13	2·870	10·270	„ „	
		II. Kohlenoxyd:				
4	1	0·250	0·052	0·198	keine Explos.	
3	1	0·333	0·070	0·263	Explosion	Schwache, nach einiger Zeit
2	1	0·500	0·105	0·395	„	Sofortige Explos.
1	1	1	0·210	0·790	„	
1	4	4	0·840	3·160	„	Nach einiger Zeit
1	5	5	1·050	3·950	„	Schwache, nach einiger Zeit
1	6	6	1·260	4·740	keine Explos.	
		III. Grubengas:				
1	6	6	1·260	4·740	keine Explos.	
1	7	7	1·470	5·530	Explosion	
1	10	10	2·100	7·900	„	
1	14	14	2·940	11·060	„	Schwache, nach einiger Zeit
1	15	15	3·150	11·850	„	Schwache, nach einiger Zeit
1	16	16	3·360	12·640	keine Explos.	
		IV. Aethylen:				
1	6	6	1·260	4·740	keine Explos.	
1	7	7	1·470	5·530	„ „	
1	8	8	1·680	6·320	Explosion	
1	12	12	2·520	9·480	„	
1	18	18	3·780	14·220	„	
1	22	22	4·620	17·380	„	
1	24	24	5·040	18·960	„	
1	26	26	5·460	20·540	„	
1	27	27	5·670	21·330	„	
1	28	28	5·880	22·120	keine Explos.	
1	29	29	6·090	22·910	„ „	

A. Horstmann (1) hat durch sorgfältige Versuche bewiesen, was schon nach Isambert's Beobachtungen nicht bezweifelt werden konnte, dafs die *Gleichgewichtsspannung* für die beiden Verbindungen des *Ammoniaks mit Chlorsilber* nur von der Temperatur und nicht von dem Grade der Sättigung oder Zersetzung abhängig ist. Die folgende Tabelle enthält die Werthe des Gleichgewichtsdrucks beider Verbindungsstufen für die Temperaturen, über welche sich die Versuche erstreckten, gemäfs einer nach dem gesammten Beobachtungsmaterial entworfenen graphischen Darstellung :

Dissociationsspannung

Temperatur	von $AgCl, 3 NH_3$	Differenz	von $2 AgCl, 3 NH_3$	Differenz
	Druck in Millimetern			
6°			22·0	1·4
7			23·4	1·5
8	432	14	24·9	1·6
9	446	19	26·5	1·7
10	465	26	28·2	1·8
11	491	29	30·0	1·9
12	520	31	31·9	2·0
13	551	33	33·9	2·1
14	584	34	36·0	2·3
15	618	35	38·3	2·6
16	653	35	40·9	2·8
17	688	35	43·7	2·9
18	723	35	46·6	3·0
19	758	35	49·6	3·0
20	793	36	52·6	3·0
21	829		55·6	

Durch den Nachweis, dafs für das Chlorsilberammoniak der Debray'sche (2) Satz (wonach der Gleichgewichtsdruck von dem Grad der Zersetzung, d. h. von dem Verhältnifs, in welchem der unzersetzte Körper mit dem festen Bestandtheil gemischt ist, unabhängig ist) in aller Strenge gilt, zweifelt Horstmann

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 749 bis 758. — (2) Jahresber. f. 1867, 85.

nicht mehr an der Allgemeingültigkeit desselben für alle Fälle der Dissociation eines festen Körpers in einen festen und einen gasförmigen Bestandtheil, und weist darauf hin, daſs nur die von Ihm (1) entwickelte Theorie der Dissociation denselben zu erklären vermöge. — Aus den obigen Beobachtungen berechnet Horstmann die theoretische Zersetzungswärme der Chlorsilberammoniakverbindungen zu etwa 9000 bis 10000 cal für je 1 Mol. NH_3; bei der Absorption von 1 Mol. NH_3 durch Wasser werden nach Thomsen 8435 cal frei.

L. Pfaundler (2) bezweckt : 1) zu zeigen, daſs Horstmann's (3) *Dissociationstheorie* keine von der Seinigen (4) wesentlich abweichende Theorie der Dissociation, sondern vielmehr eine sehr scharfsinnige und schätzenswerthe Ergänzung derselben sei; 2) einige Gesichtspunkte zu entwickeln, welche zwar noch keine genügende Erklärung des Verlaufs der *Dissociation fester Körper* enthalten, aber doch einsehen lassen, daſs der für die Dissociation der Gase nachgewiesene Einfluſs des Mengenverhältnisses bei den festen Körpern wesentlich anders sich gestalten könne.

A. Horstmann (5) hat aus Seiner (6) Theorie der *Dissociation* folgende Schlüsse gezogen und durch experimentelle Prüfung am *carbamins. Ammoniak* bestätigt gefunden : 1) Die Dissociationsspannung eines festen Körpers, wie Salmiak oder carbamins. Ammoniak, dessen Bestandtheile sämmtlich gasförmig sind, ist bei Gegenwart eines dieser Zersetzungsproducte stets kleiner als im leeren Raum. 2) Die Verminderung der Dissociationsspannung nimmt zu, wenn der Druck des im Ueberschuſs vorhandenen Bestandtheils wächst, nach Gesetzen, die sich in mathematischer Form angeben lassen. 3) Bei gleichem Druck bewirken die verschiedenen Bestandtheile dieselbe Spannkraftsverminderung, wenn das Molekül der Verbindung von jedem Bestandtheil gleichviel Moleküle enthält, wie Salmiak.

(1) Jahresber. f. 1873, 114. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1152 bis 1157. — (3) Jahresber. f. 1873, 114. — (4) Jahresber. f. 1867, 81. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1625. — (6) Jahresber. f. 1873, 114.

4) Wenn dagegen mehr Moleküle von dem einen Bestandtheil als von dem andern in die Verbindung eingehen, wie beim carbamins. Ammoniak, so ist der Einflufs der verschiedenen Bestandtheile ein verschiedener, und zwar in der Art, dafs die Dissociationsspannung durch denjenigen Bestandtheil stärker herabgedrückt wird, von welchem die Verbindung mehr Moleküle enthält. 5) Die Dissociationsspannung wird bei allen Temperaturen durch denselben Bestandtheil in demselben Verhältnifs vermindert, sobald der Druck des vorhandenen Ueberschusses zu der Dissociationsspannung im leeren Raum, welche der Versuchstemperatur entspricht, in demselben Verhältnifs steht. Horstmann stellte die Versuche am *carbamins. Ammoniak* ohne künstliche Erwärmung an bei Temperaturen zwischen 17 und 22°, bei welchen nach Naumann (1) die Dissociationsspannung des carbamins. Ammoniaks im leeren Raum zwischen 50 und 70 mm beträgt. Wenn der Druck eines Ueberschusses an Kohlensäure ungefähr das doppelte der entsprechenden Dissociationsspannung im leeren Raume betrug, war diese Spannung auf etwa 40 Proc. herabgedrückt, und bei dem 6fachen Druck der Kohlensäure, bei etwa 400 mm, auf etwa 20 Proc. des ursprünglichen Werthes. Bei Gegenwart von Ammoniak war die Dissociationsspannung schon auf etwa 40 Proc. des ursprünglichen Werthes gesunken, als der Druck des Ammoniaküberschusses noch nicht $^3/_4$ der entsprechenden Spannung im leeren Raum betrug; bei dem doppelten Druck war die Spannung nur noch 10 Proc. und bei dem 6fachen nur noch 2 bis 3 Proc. des ursprünglichen Werthes, kaum 2 mm. Indifferente Gase, wie z. B. atmosphärische Luft, bewirken keine merkliche Aenderung der Dissociationsspannung des carbamins. Ammoniaks.

Alex. Naumann (2) hat die *Zersetzung des Chloralhydrats durch Wärme* im Vacuum untersucht. Er fand für die

(1) Jahresber. f. 1871, 116. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 822.

Dichte der dem Chloralhydrat entstammenden Gase :

Substanzmenge g	Temperatur	Druck mm	Volum cbcm	Dichte gefunden	Dichte berechnet für $(C_2HCl_3O) + (H_2O)$	Dichte berechnet für $(C_2H_3Cl_3O_2)$
0·2205	100°	450·5	136·7	2·81	2·86	5·72
0·0520	78·5	162	85·8	2·88		

Da sonach die Spaltung des Chloralhydrats in zwei gasförmige Moleküle schon bei 78° vollständig ist und da ferner ein Abkühlungsversuch nach vorgängigem längerem Erhitzen auf 35° für überschüssiges Chloralhydrat eine jedenfalls unterhalb 6 mm liegende Spannung ergab, so darf man schliefsen, dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur das Chloralhydrat nicht unzersetzt in Gasform übergehen kann. Bei höheren Temperaturen wurde eine constante Zersetzungsspannung des Chloralhydrats selbst nach längerer Zeit noch nicht erreicht. Es stieg dieselbe allmählich bei 35° in 1 Stunde von 12 mm bis 17 mm, bei 46° in 2 Stunden von 18 mm bis 47·5 mm, bei 78° in 40 Minuten von 261 mm bis 296 mm. Die bei jeder Temperatur zuletzt beobachtete höchste Spannung darf nicht als Maximalspannung, sondern nur als eine untere Grenze derselben angesehen werden, die bei noch längerem Erwärmen ebenfalls überschritten werden würde.

H. Debray (1) hat in den von *Calomel* bei 440° gelieferten Dampf ein U-förmiges vergoldetes Silberröhrchen eingesenkt, welches von kaltem Wasser durchströmt war. Es bildete sich auf demselben ein grauer Absatz von Calomel mit wenig Quecksilber. Hiernach könne die *Dissociation von Quecksilberchlorür* in Quecksilber und Quecksilberchlorid keine vollständige sein.

(1) Compt. rend. 83, 330.

A. Gautier (1) hat die *Zersetzung der Dicarbonate der Alkalien* durch Wärme im Vacuum untersucht. Für trockenes *Natriumdicarbonat* wird die Dissociation von 25° bis 30° merklich; bei 100° hatte es nach 4 Stunden 20 Proc. seines Gewichts verloren; nachdem nach 18 Stunden die Temperatur von 100° auf 115° gestiegen war, betrug der Gewichtsverlust 36·52 Proc., die vollständige Umwandlung in neutrales Carbonat verlangt 36·9 Proc. Für feuchtes Natriumdicarbonat ist die Dissociation um so rascher, je mehr Wasser zugegen ist. Bei Gegenwart der 4fachen Wassermenge waren bei 26° im theilweisen Vacuum von 300 bis 400 mm durch die Verdunstung des Wassers bis zur Trockne 4/5 des ursprünglichen Salzes zersetzt worden. Krystalle von feuchtem Dicarbonat mit 8 Proc. Wasser enthielten nach dem Trocknen in einem Luftstrom von 36 bis 40° zwischen 6 und 7 Proc. neutrales Carbonat. — Das trockene *Kaliumdicarbonat* zersetzt sich weniger rasch als das Natriumsalz. Bei 25 bis 30° wird die Dissociation merklich; bei 100° hatte es nach 4 Stunden 0·2 Proc. verloren und nachdem in weiteren 24 Stunden die Temperatur auf 110° gestiegen war, hatte es 4·3 Proc. verloren, was 18·1 Proc. CO_3K_2 entspricht. Das feuchte Kaliumdicarbonat zersetzt sich selbst bei gewöhnlichem Druck und rasch durchs Trocknen bei Gegenwart von Wasser, wie das feuchte oder gelöste Natriumdicarbonat.

Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Riefs (2) formulirt eine Anzahl Gesetze über die *Erregung der Elektricität durch gleitende Reibung* und macht dabei durch Vorführung zahlreicher Beispiele auf die Unregelmäfsigkeiten aufmerksam, denen man beim Versuch der Aufstellung einer Spannungreihe nach Reibung begegnet.

(1) Compt. rend. 83, 275; Bull. soc. chim. [2] 26, 115. — (2) Berl. Acad. Ber. 1876, 801.

Edison (1) beobachtete eine *scheinbar neue Aeufserungsweise der Elektricität.* Er hat bemerkt, dafs die Stahlfeder eines Neef'schen Hammers elektrisch wird, so dafs Funken aus ihrem befestigten Ende oder aus Körpern gezogen werden können, die mit ihm in Berührung oder auch nur in die Nähe gebracht werden. Bringt man gegenüber den Polen des Elektromagnets einen Streifen von anderem Metall, am besten Cadmium und bewirkt die Stromunterbrechung durch einen Morse'schen Schlüssel, so wird der Streifen eben so elektrisch, wie vorher die Stahlfeder. Die betreffende elektrische Erregung durch Drähte geleitet wirkt nicht auf Elektroskop noch Galvanometer, was, wie E. J. Houston, der die Versuche bekannt macht, bemerkt, von dem raschen Stromwechsel und dadurch bedingten Polaritätswechsel herrührt. G. M. Beard (2) fügt Bemerkungen über die äufseren Bedingungen des Gelingens der Versuche hinzu. E. J. Houston und E. Thomson (3) haben durch weitere Versuche die Identität obiger Erscheinungen mit Wirkungen alternirender Inductionsströme nachgewiesen.

W. Hankel (4) hat die *thermoëlektrischen Eigenschaften* des Kalkspathes, des Berylls, des Idokrases (Vesuvians) und des Apophyllits untersucht. — A. Naccari und M. Bellati (5) haben eine Arbeit über die *thermoëlektrischen Eigenschaften des Natriums und Kaliums* veröffentlicht. Die geschmolzen in Glasröhren gefüllten Metalle, in deren Enden Kupferdrähte eingesteckt waren, gaben, verglichen mit Blei, zwischen 0 und 48° folgende elektromotorische Kräfte :

$$(Pb, Na) = 10^4 \{21{\cdot}88870\, t + 0{\cdot}176415\, t^2\}$$

$$(Pb, K) = 10^4 \{8{\cdot}76426\, t + 0{\cdot}02063127\, t^2\}.$$

O. J. Lodge (6) giebt eine *mathematisch-mechanische Darstellung der thermoëlektrischen Erscheinungen.*

(1) Chem. News **33**, 28. — (2) Chem. News **33**, 78. — (3) Chem. News **33**, 178. — (4) Pogg. Ann. **157**, 156; aus den Ber. der Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig, math.-phys. Klasse 1874. — (5) Atti del Istituto Veneto [5] **3**; Gazz. chim. ital. 1876, 419; im Ausz. Pogg. Ann. Beiblätter **1**, 59. — (6) Phil. Mag. [5] **2**, 524.

L. Dossios (1) hielt auf der Hamburger Naturforscherversammlung einen Vortrag über die *elektrochemische Theorie*, die Er als Ausdruck einer grofsen Anzahl von Thatsachen immer noch anerkannt wissen will.

Jos. Thomson (2) hat nachgewiesen, dafs *Contactelektricität zwischen Nichtleitern* erzeugt wird. In folgender Zusammenstellung von je zwei Körpern wird immer der erste positiv, der zweite negativ erregt: Glas und Wachs, Glas und Harz, Glas und Schwefel, Glas und Paraffin, Zink und Schwefel, Vulkanit und Schwefel. Da diese Reihe mit der Spannungsreihe bei Reibung zusammenfällt, so ist wahrscheinlich, dafs die Contacterregung die Elektricitätserzeugung durch Reibung einleitet.

R. Sabine (3) hat die *elektromotorische Kraft zwischen Quecksilberoberflächen und die Impulsion des Quecksilbers* näher erforscht und gefunden: 1) dafs die zwischen reinen Quecksilberoberflächen auftretende elektromotorische Kraft von verschiedenen Oxydationszuständen herrührt; 2) dafs die zwischen einem Wassertropfen und einer Quecksilberoberfläche beim Durchleiten eines Stromes entstehende Contraction oder Ausdehnung gleich ist der bei der Bildung von Quecksilberoxydul eintretenden Volumveränderung; 3) dafs die bekanntesten übrigen Erscheinungen der Impulsion hierauf zurückzuführen sind und nicht von der Aenderung der Capillaritätsconstante herrühren, welche letztere entgegen der Ansicht Lippmann's (4) mit der elektromotorischen Kraft der Oberfläche wenig zu schaffen habe. — Die hier gegebene Erklärung der Impulsionserscheinungen ist exacter und befriedigender, als die dem Autor wie es scheint unbekannt gebliebene von du Moncel (5).

Auch H. Herwig (6) hat Beobachtungen über *elektrisirte Quecksilberoberflächen* mitgetheilt.

J. Hopkinson (7) hat *elektromotorische Kräfte* beobach-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1792. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 169. — (3) Phil. Mag. [5] **2**, 481. — (4) Jahresber. f. 1873, 120. — (5) Jahresber. f. 1873, 126. — (6) Pogg. Ann. **159**, 489. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 183.

tet, welche auftreten, wenn ein mit Schwefelsäure gefülltes Probirröhrchen in Aetzkalilösung gestellt und beide Flüssigkeiten durch einen eingesenkten Platindraht verbunden werden; sowie die bei Ersetzung einer der beiden Flüssigkeiten durch Wasser auftretenden. Dieselben waren sehr beträchtlich und wuchsen beim Erhitzen des äufseren Gefäfses bis zum Sieden der darin enthaltenen Flüssigkeit auf das Doppelte. W. Thomson, der die Versuche der Royal Society vortrug, bewies durch geeignete Abänderungen derselben, dafs der Strom durch Ueberziehen der Scheidewände mit dünnen Schichten der benetzenden Flüssigkeiten geschlossen wird, wodurch sich diese Erscheinungen erklären.

W. Skey (1) spricht sich dagegen aus, dafs die von Gladstone und Tribe beschriebenen Versuche (2) als eine *Ersetzung elektropositiver Metalle durch negative in der galvanischen Zelle* aufzufassen seien, denn auch ohne Combination mit einem anderen Metall werde Chlorkaliumlösung durch kurzes Eintauchen von amalgamirtem Zink, oder längeres von reinem Zink, sogar auch durch Silber, bei gewöhnlicher Temperatur stark alkalisch, was schwerlich durch Metallreduction, sondern bei Zink eher durch Wasserzersetzung und Ammoniakbildung, bei Silber durch directe Oxydation und Wirkung des Silberoxyds auf das Chlorkalium, wobei Chlorsilber und Aetzkali entstehen, zu erklären sei. Bei Combination von galvanisch aus der Cyankaliumverbindung niedergeschlagenem Quecksilber mit Gold oder Platin und Quecksilberchlorid als Flüssigkeit erhielt Skey immer nur äufserst schwache, bei Anwesenheit von Salzsäure etwas stärkere Quecksilberchlorürniederschläge und niemals Quecksilbermetall, welches die genannten Physiker zuweilen erhalten hatten (3). Die Entstehung des Chlorürs ist Skey geneigt auf Rechnung des auf der negativen Polplatte condensirten Sauerstoffs zu setzen, der bei Anwesenheit von Salzsäure deren

(1) Chem. News 32, 218. — (2) Jahresber. f. 1875, 101. — (3) Jahresber. f. 1874, 131.

Wasserstoff an sich reifst, während das frei werdende Chlor das Quecksilber angreift. Wenn keine Salzsäure zugegen ist, so meint Skey, seien die mittelst des Stickstoffs der Atmosphäre gebildeten Spuren von Salpetersäureverbindungen schon genügend, um das Quecksilber anzugreifen und zu den kaum sichtbaren Chlorürniederschlägen Veranlassung zu geben.

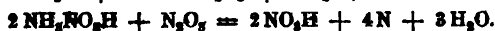
Meidinger (1) beschreibt die bewährteste Form des nach ihm benannten *Meidinger'schen Elements,* wie es von Bussemer in Heidelberg verfertigt wird. Eine daran anschliefsende Discussion mit Siemens und Halske (2) giebt Gelegenheit, die Bedeutung einiger Details der Construction zu erörtern.

J. Blair (3) beschreibt eine *Zinkkohlenbatterie,* die angeblich billig, dauerhaft und kräftig ist. Sie besteht aus Zinngefäfsen, welche mit kleinen Stückchen Kohle aus hartem Holz gefüllt sind. Ein Zinkstab, vor der directen Berührung mit der Kohle durch Canevasumhüllung geschützt, taucht ein. Eine in heifsem Wasser gesättigte Potaschelösung ist die erregende Flüssigkeit. Das Zink des einen Elements wird mit dem Zinnbecher des nächsten verbunden.

W. Gibbs (4) hat zwei verschiedene *Abänderungen der Bunsen'schen Zelle* ausgeführt, die beide eine Befreiung von den lästigen salpetrigs. Dämpfen bewirken. In der ersten Einrichtung ist die Salpetersäure durch eine Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure ersetzt. Die entstehende N_2O_3 wird durch das Dichromat in dem Maafse, wie sie entsteht, zu Salpetersäure oxydirt. Bei der zweiten Einrichtung befindet sich die Kohle in einer concentrirten Lösung von Ammoniumnitrat in Salpetersäure. Die Reaction ist auszudrücken durch :



$$2\,NO_3H + 4H = N_2O_3 + 3\,H_2O;$$



$$2\,NH_3NO_3H + N_2O_3 = 2\,NO_3H + 4N + 3\,H_2O.$$

Die Salpetersäure wird also in dem Maafse, wie sie durch den nascenten Wasserstoff zerlegt wird, wieder zurückgebildet.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 63. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 269, 271, 276, 277. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 180; aus dem Scientific American, Juli 1875, S. 68. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 186.

Dieses Element ist lange Zeit brauchbar. Die Salpetersäure vom spec. Gew. = 1·4 löst das Mehrfache ihres eigenen Gewichts an Ammoniumnitrat und wird allmählich dickflüssig. Beide Elemente sind an elektromotorischer Kraft dem Bunsenschen gleich.

Onimus (1) giebt Anleitung zu *einfacher Herstellung galvanischer Elemente mit Pergamentpapier.* Man braucht nur ein Stück des einen Metalls, z. B. Zink, in solches Papier einzuwickeln und mit dem Drahte des andern, z. B. Kupfer, zu umschnüren, um beim Eintauchen in die erregende Flüssigkeit, z. B. Kupfervitriol, ein Element zu haben. Nimmt man das Papier doppelt und füllt den Zwischenraum mit einer Salzschicht aus, so erhält man sogar die Wirkungen einer Zelle mit zwei Flüssigkeiten.

R. Muencke (2) beschreibt eine zu Unterrichtszwecken geeignete Form der *neuen Bunsen'schen Zinkkohlenkette* mit saurem chroms. Kali (3).

G. Leclanché (4) ersetzt in Seinem *Element* das Braunstein- und Coakspulver durch gepreſste Cylinder, die bei einer Temperatur von 100° aus 40 Theilen gepulvertem Braunstein, 55 Th. Gaskohle und 5 Th. Schellak in stählernen Formen unter 300 atm Druck hergestellt werden. Der Widerstand der Cylinder wird durch Zusatz von 3 bis 4 Proc. saurem schwefels. Kali vermindert, das zugleich zur Lösung der sich bildenden Oxyde dient. Die elektromotorische Kraft des Elements ist = 1·5 Daniell.

J. B. Bernard (5) will durch nicht mitgetheilte vorbereitende Behandlung des Kupfers und Zinks für Elemente erreicht haben, daſs das Zink nicht unnütz angegriffen wird und die Stromstärke beträchtlich wächst.

(1) Compt. rend. 8[illegible], 1192. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 69. — (3) Jahresber. f. 1875, 95. — (4) Compt. rend. 8[illegible], 54; Am. Chemist 7, 61. — (5) Compt. rend. 8[illegible], 268.

G. Planté (1) construirte eine *secundäre oder Polarisationsbatterie* aus zwei parallel spiralförmig gerollten Bleiplatten in $^1/_{10}$-verdünnter Schwefelsäure. Nach der Ladung durch zwei Bunsen'sche oder drei Daniell'sche Elemente, wobei die eine Platte sich mit einer Schicht braunen Bleisuperoxyds, die andere sich mit der Zeit mit einer pulverigen grauen Schicht überzieht, hat das Element die elektromotorische Kraft von $1^1/_2$ Bunsen-schen und kann eine Woche lang in Thätigkeit bleiben.

Becquerel (2) hat eine neue Art der *Einwirkung capillarer Diaphragmen auf die elektromotorische Kraft zwischen Flüssigkeiten* studirt. Wenn eine verdünnte Säurelösung und eine verdünnte Basislösung durch eine Scheidewand von Thon, Pergamentpapier, Membrane oder eine gesprungene Glaswand getrennt sind, so entsteht zwischen beiden eine elektromotorische Kraft, die mit der Zeit wächst; bei Salpetersäure und Kali z. B. binnen zwei Tagen auf den $1^1/_2$fachen Werth, bei anderen Combinationen weniger; bald schneller bald langsamer den Maximalwerth erreichend. Da concentrirte Lösungen die Verstärkung nicht zeigen, so liegt nahe, diese Erscheinung auf eine Capillaranziehung zurückzuführen, welche von der porösen Scheidewand auf die im Wasser gelösten Stoffe ausgeübt wird (3) und Veranlassung zu concentrirterer Ablagerung derselben in den Poren und somit zu wachsender elektromotorischer Erregung wird. Es könnte indessen auch eine eigentliche Elektrocapillarwirkung als Erklärungsprincip dienen. — Verdünnte Salzlösungen zeigen dieselbe Erscheinung, nur viel schwächer.

Becquerel (4) hat metallisches Kupfer, Kobalt, Platin u. s. w. im *Elektrocapillarapparat* reducirt erhalten, wenn der Sprung des gesprungenen Gasrohrs (5) so weit war, daſs durch Diffusion der umgebenden Schwefelkaliumlösung in die im Rohr befindliche Metallsalzlösung ein Schwefelmetallniederschlag ent-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 389 aus dem Moniteur industriel belge, April 1876, 154. — (2) Compt. rend. **82**, 1007. — (3) Jahresber. f. 1853, 768; f. 1866, 8; f. 1870, 145. — (4) Compt. rend. **82**, 354. — (5) Jahresber. f. 1867, 111.

stand. Dieser ging dann im Capillarspalt in reines Metall über. — Aehnliches könnte in gerissenen organischen Geweben vorkommen. — Mittheilungen über das Zusammenwirken eines Volta'schen Elements mit dem Elektrocapillarapparat bilden den Schlufs.

Neue Galvanometer werden beschrieben von Nipher (1) und von G. F. Barker (2).

Leclanché (3) lehrt eine zweckmäfsige Methode, um *elektromotorische Kraft und inneren Widerstand* eines Elements zu bestimmen und ihre Abhängigkeit von der Zeit graphisch darzustellen. Er hat mittelst derselben gefunden, dafs bei Temperaturerniedrigung zwischen —6 und —10° der innere Widerstand des Daniell'schen Elements auf wenigstens den 25fachen Werth steigt. Bei dem Element mit schwefels. Quecksilberoxydul steigt bei —15° der innere Widerstand auf den 20fachen Werth, während die elektromotorische Kraft nur um $^1/_{10}$ abnimmt. Im Leclanché'schen Element steigt bei —18° der Widerstand noch nicht auf den doppelten Werth, während die elektromotorische Kraft ungefähr um $^1/_8$ abnimmt.

Th. du Moncel (4) hat bei der Fortsetzung (5) Seiner Erforschung des *Leitungsvermögens von Mineralien* gefunden, dafs Kiesel, Berggrün u. a. Mineralien ein Leitungsvermögen besitzen, das demjenigen von Elektrolyten noch mehr gleicht, als Er früher vermuthete. Das Durchleiten eines Stromes durch einen zwischen Platin- oder Kupferelektroden gehaltenen Kiesel giebt zu wirklicher Polarisation der ersteren Veranlassung. Gleichzeitig wird der Kiesel selbst eine Elektricitätsquelle von kürzerer oder längerer Dauer, je nach der Dauer der Elektrisation und der Natur des Körpers. Die Umkehr des polarisirenden Stroms giebt zu überraschenden und theilweise noch nicht hinlänglich aufgeklärten Strömungserscheinungen Veranlassung.

(1) Sill. Am. J. [3] **11**, 111. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 234 nach dem Journal of the Franklin Institute 1875, S. 431. — (3) Compt. rend. **82**, 1236. — (4) Compt. rend. **82**, 39. — (5) Jahresber. f. 1875, 108.

— Eine fernere Untersuchung (1) bezieht sich auf die Leitung von Pflanzenstengeln und des menschlichen Körpers. Werden die Elektroden von aufsen gegen die Rinde eines Wegedorns (Alaterne) gedrückt, so entsteht eine schwache Ablenkung, die mit der Zeit etwas abnimmt, aber keine Polarisation erzeugt. Gehen eine oder beide Elektroden ins Innere des Stämmchens, so erhält man stärkere Ströme und Polarisation. Der menschliche Körper giebt nach 10 Minuten langer Elektrisation bei äufserlich an den Handgelenken angebrachten Elektroden sehr starke Polarisationsströme und Mortification der Haut unter den Elektroden.

W. Beetz (2) hat das *Leitungsvermögen von Manganerzen und von verschiedenen Kohlen* bestimmt und folgende Werthe gefunden, bezogen auf Quecksilber = 1.

	Manganit	Pyrolusit	Nürnberger Batteriekohle	Graphitstab (Faberstift)
Spec. Gewicht	4·34	4·66	1·47	2·28
Leitungsvermögen	0·0000016 0·0000026	0·000123 0·000280	0·0017	0·00455

	Münchener Retortenkohle	Kohlenplatte von Ruhmkorff	Kohlenstab von Duboscq's Lampe
Spec. Gewicht	1·72	1·82	1·90
Leitungsvermögen	0·0110	0·0138	0·0288.

G. Lippmann (3) lehrt den *elektrischen Leitungswiderstand von Flüssigkeiten* mittelst des Capillarelektrometers (4) bestimmen.

F. Kohlrausch (5) hat eine an neuen Ergebnissen reiche Arbeit über das *elektrische Leitungsvermögen des Wassers und der Säuren* veröffentlicht. Das Leitungsvermögen des Wassers ist ungemein empfindlich gegen die geringsten Mengen von Beimischungen, indem es durch solche vermehrt wird. Das unter den äufsersten Vorsichtsmafsregeln erreichte Minimalleitungsvermögen k (auf Quecksilber bezogen) war $k \cdot 10^{10} = 0{\cdot}72$. Durch blofses Stehen in einer Platinschale unter dicht schliefsender

(1) Compt. rend. 82, 793. — (2) Pogg. Ann. 158, 653. — (3) Compt. rend. 82, 192. — (4) Jahresber. f. 1873, 120. — (5) Pogg. Ann. Ergbd. 8, 1; 159, 233 im Ausz. Münch. Acad. Ber. 5, 284; Dingl. pol. J. 222, 283 enthält im Ausz. die Ergebnisse für Wasser.

Glasglocke stieg dasselbe in 5 Stunden auf den doppelten, in 20 Stunden auf den 5fachen und in 44 Tagen auf den 40fachen Werth. — Alkohol gab $k \,.\, 10^{10} = 0·34$, Aether 0·01, Chlorzinn SCl_4 0·02 als obere Grenze. — Beifolgende Tabelle giebt die Resultate bei den untersuchten Säuren in wässerigen Lösungen von dem in der ersten Columne angegebenen Procentgehalt. Die specifischen Gewichte *s* in der zweiten Columne gelten bei der Phosphorsäure und den Wasserstoffsäuren für 15°, bei den übrigen für 18°. Die dritte Columne enthält das auf 18° bezogene Leitungsvermögen (Quecksilber = 1), multiplicirt mit 10^8, also $K = k_{18} \,.\, 10^8$; die vierte die Zunahme von *K* für 1° C., dividirt durch k_{18}, also $\Delta = \frac{\Delta K}{k_{18}}$.

Lösung	*s*	*K*	*Δ*
H_2SO_4 Schwefelsäure:			
1		429	0·0112
2·5	1·0161	1020	115
5	1·0331	1952	121
10	1·0673	3665	128
15	1·1036	5084	136
20	1·1414	6108	145
25	1·1807	6710	154
30	1·2207	6912	162
35	1·2625	6776	170
40	1·3056	6361	178
45	1·3508	5766	186
50	1·3984	5055	193
55	1·4487	4280	201
60	1·5019	3487	213
65	1·5577	2722	230
70	1·6146	2016	256
75	1·6734	1421	291
80	1·7320	1032	349
84		915	369
85	1·7827	916	365
90	1·8167	1005	320
92		1030	295
95	1·8368	958	279
97	1·8390	750	286
99·4	1·8354	80	0·0400

Lösung	*s*	*K*	*Δ*
H_3PO_4 Phosphorsäure:			
5	1·0270	292	0·0100
10	1·0548	531	104
15	1·0841	797	109
20	1·1151	1059	114
25	1·1472	1315	121
30	1·1808	1551	130
35	1·2160	1742	140
40	1·2530	1884	150
45	1·2921	1956	161
50	1·3328	1943	174
55	1·3751	1852	189
60	1·4208	1717	207
65	1·4674	1545	229
70	1·5155	1345	252
75	1·5660	1132	279
80	1·6192	917	309
85	1·6763	730	350
87	1·7001	663	0·0372
$H_2C_2O_4$ Oxalsäure:			
3·5	1·0156	476	0·0142
7·0	1·0326	734	0·0144
$C_4H_6O_6$ Weinsäure:			
5	1·0216	56·2	0·0136

Lösung	s	K	Δ
$C_4H_6O_6$	Weinsäure:		
10	1·0454	76·3	0·0191
15	1·0695	87·9	190
20	1·0950	93·4	187
25	1·1211	98·9	192
30	1·1484	90·3	200
35	1·1763	83·2	210
40	1·2064	73·7	223
45	1·2360	62·2	242
50	1·2672	49·9	0·0265
$C_2H_4O_2$	Essigsäure:		
0·3		2·98	
1		5·48	
5	1·0058	11·47	0·0168
10	1·0133	14·30	169
15	1·0195	15·18	174
20	1·0257	15·04	179
25	1·0325	14·24	182
30	1·0393	13·12	186
35	1·0445	11·72	191
40	1·0496	10·13	196
45	1·0550	8·49	194
50	1·0600	6·93	194
55	1·0630	5·52	0·0200

Lösung	s	K	Δ
$C_2H_4O_2$	Essigsäure:		
60	1·0655	4·28	0·0206
65	1·0678	3·17	209
70	1·0685	2·20	210
75	1·0693	1·37	210
80	1·0690	0·76	0·0210
99·7	1·0485	0·0004	
HCl	Salzsäure:		
5	1·0242	3693	0·0159
10	1·0490	5902	157
15	1·0744	6980	156
20	1·1001	7132	155
25	1·1262	6767	154
30	1·1524	6200	153
35	1·1775	5585	0·0152
40	1·2007	4826	
HBr	Bromwasserstoffsäure:		
5	1·0322	1789	0·0153
10	1·0669	3327	0·0153
15	1·1042	4680	0·0151
HJ	Jodwasserstoffsäure:		
5	1·0370	1249	0·0158

Aus diesen Zahlenreihen, welche Kohlrausch auch durch Curven dargestellt hat, lassen sich unter Zuziehung von Kohlrausch's und Grotrian's früheren Ergebnissen (1) folgende wichtige Schlüsse ziehen. Alle Säuren, welche bis zu starken Lösungen untersucht worden sind, zeigen für ein bestimmtes Mischungsverhältnifs mit Wasser ein Maximum des Leitungsvermögens. Der saure Charakter einer Flüssigkeit begünstigt keineswegs ihr Leitungsvermögen. Keine einzige bis jetzt untersuchte einfache chemische Verbindung von flüssigem Aggregatzustand ist ein guter Leiter, sondern wird es erst durch Mischung mit einer anderen, z. B. Wasser. Das Leitungsver-

(1) Jahresber. f. 1874, 138, 139.

mögen der Schwefelsäure fängt, wenn man vom Gehalt Null bis zum Anhydrid geht, mit einem Werth an, der von 0 nicht merklich verschieden ist, und hört mit demselben Werth auf, hat dazwischen aber, soweit bis jetzt erkannt, 3 Maxima und 2 Minima, welche letzteren den Verbindungen H_2SO_4 und $H_2SO_4 + H_2O$ entsprechen. Das Bestehen eines Hydrates $H_2SO_4 + 2H_2O$ wird durch die Curve nicht angedeutet. Mit wachsender Temperatur verwischen sich die Minima und die späteren Maxima. Die Maximalleitungsvermögen von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure sind wenig verschieden und kommen sich bei Temperatursteigerung immer näher. Wässerige Lösungen von HNO_3, HCl, HBr, HJ haben bei gleicher Molekülzahl in der Volumeinheit nahezu gleiches Leitungsvermögen, woraus man mit Zuziehung des Faraday'schen Gesetzes weiter schliefst, dafs bei ihrer Elektrolyse die Bestandtheile durch gleich grofse Scheidungskräfte mit gleicher wechselseitiger Geschwindigkeit an einander vorbei bewegt werden. Da die Mischung zweier Nichtleiter, wie Wasser und Essigsäure, einen Leiter giebt, so folgt, dafs der eine Bestandtheil, das Lösungsmittel, die Ionen vor dem häufigen Zusammentreffen schützt und ihnen Gelegenheit giebt, einen gröfseren Weg ohne Neubildung von Molekülen zurückzulegen; oder, was fast dasselbe sagen will, die Reibung der elektrolytisch wandernden Bestandtheile aneinander ist gröfser als an den Theilen der fremden Flüssigkeit.

L. Bleekrode (1) hat ebenso wie Kohlrausch (2) die Erfahrung gemacht, dafs *der Leitungswiderstand einfacher chemischer Verbindungen* ein enorm grofser ist. Er hat Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chlorzinn, Kohlensäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Zinkäthyl, sämmtlich im tropfbarflüssigen Zustand, mit Strömen von bis zu 80 Bunsen'schen Elementen und dann mit Warren de la Rue's Chlorsilberbatterie (3) von bis zu 8040 Elementen bei Anwendung von

(1) Lond. R. Soc. Proc. 25, 322. — (2) Siehe oben. — (3) Jahresber. f. 1875, 95.

Platindrähten im Abstand von 2 bis 4 mm als Elektroden zu elektrolysiren versucht, bei keinem dieser Stoffe aber Zersetzungsproducte bemerkt und nur beim Zinkäthyl nach längerer Einwirkung des Stroms einen äufserst schwachen Polarisationsstrom nachweisen können. Flüssiges Ammoniak bildet eine bemerkenswerthe Ausnahme, es ist ein weniger schlechter Leiter, wird elektrolysirt und bei starkem Strom von wenigstens 80 Bunsen-schen Bechern wird die Flüssigkeit tief blau und entwickelt viel Gas, während sich die positive Elektrode schwärzt. Nach Unterbrechung des Stroms verschwindet die blaue Farbe rasch wieder. Ueber den hierbei gebildeten, wahrscheinlich neuen Körper werden weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt.

O. Grotrian (1) hat *Beziehungen zwischen der Reibungsconstante und dem galvanischen Leitungsvermögen einiger Salzlösungen* verfolgt. Es zeigte sich im Allgemeinen, dafs der Temperaturcoëfficient der reciproken Reibungsconstante sich mit dem Procentgehalt in nahezu gleicher Weise ändert, wie der für das Leitungsvermögen und dafs verschieden concentrirte Lösungen der Chloralkalien von verschiedener Temperatur, aber gleicher Reibungsconstante, ein Leitungsvermögen besitzen, das dem Procentgehalt proportional ist. Der Einflufs der Temperatur ist also nur insofern vorhanden, als dadurch die Zähigkeit, d. h. das Vermögen der Flüssigkeitstheilchen, sich gegeneinander zu verschieben, geändert wird.

Derselbe (2) giebt einige Berichtigungen zu Seiner früheren Arbeit über das *Leitungsvermögen der Salzsäure* (3).

H. Tomlinson (4) hat die zeitweilige *Veränderung des elektrischen Leitungswiderstandes durch Dehnung* untersucht und gefunden, dafs bei Eisen-, Stahl- und Messingdrähten der durch Dehnung hervorgerufene Zuwachs des elektrischen Widerstandes (in Theilen des Ganzen ausgedrückt) genau proportional der Zugkraft ist, und dafs, wenn man die Vermehrung des Wider-

(1) Pogg. Ann. **157**, 130, 237. — (2) Pogg. Ann. **158**, 169. — (3) Jahresber. f. 1874, 138. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 451.

standes durch die bloſse Verlängerung und durch die Verringerung des Querschnitts der Strombahn in Abrechnung bringt, doch noch ein positiver Zuwachs übrig bleibt, der bei Eisen am gröſsten, bei Messing am geringsten ist. Dieser Theil des Zuwachses muſs also wohl daher rühren, daſs in der Richtung der Bewegung der Elektricität gröſserer Zwischenraum zwischen den Theilchen des Drahts durch die Dehnung geschaffen worden ist.

H. N. Draper und R. J. Moss (1) haben die *Veränderung der Leitungsfähigkeit des Selens durch Wärme und Licht* in seinen verschiedenen Modificationen (2) untersucht. Amorphes glasartiges Selen wurde auch in ganz dünnen Schichten nicht leitend gefunden und wird in diesem Zustand durch Reibung elektrisch. Uebereinstimmend mit Hittorf (3) fanden Sie, daſs mit dem Uebergang in den körnigen Zustand das Leitungsvermögen proportional der Temperatur wächst, aber mit Erreichung des Schmelzpunktes (217°) plötzlich sehr stark abnimmt; das Minimum fanden Sie bei 250°. Wenn das amorphe Selen, welches bei raschem Abkühlen der geschmolzenen körnigen Modification entsteht, rasch erhitzt wird, so beginnt es zwischen 165 und 175° den Strom zu leiten und zwar bei steigender Temperatur bis gegen den Siedepunkt des Selens immer besser. Die Autoren haben dreierlei Modificationen von körnigem Selen dargestellt. Die erste ist nicht leitend und wird auch durch Beleuchtung nicht leitend gemacht, die zweite ist ziemlich gut leitend und unempfindlich gegen Licht, die dritte, zwischen beiden stehend, ist von mittlerer Leitungsfähigkeit und sehr lichtempfindlich, indem ihre Leitungsfähigkeit in flachen Stäbchen durch directe Sonnenbestrahlung um 75 bis 100 Proc., durch künstliches Licht um 10 bis 50 Proc. vermehrt wird. — Eine Form des körnigen Selens vermehrte die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur, eine andere verminderte sie und verhielt sich also wie ein Metall.

(1) Chem. News **32**, 1. — (2) Ueber deren Unterschiede siehe den anorganischen Theil dieses Berichtes. — (3) Jahresber. f. 1851, 318.

Gordon (1) will bezüglich der *Einwirkung des Lichts auf die Leitungsfähigkeit des Selens* einen Einfluſs der Form und Structur des Körpers wahrgenommen haben, insofern eine von Berzelius 1818 geprägte Münze aus Selen etwa 20 mal so gut wie gegossenes Selen leitete und keine Aenderung des Widerstandes mit der Beleuchtung durch eine Paraffinlampe erkennen lieſs, während eine Selenstange unter sonst gleichen Versuchsbedingungen den Widerstand auf etwa $^1/_4$ verminderte. Moss bekämpft, gestützt auf Seine mit Draper ausgeführten Untersuchungen, Gordon's Schlüsse.

W. Siemens (2) hat behufs einer Erweiterung Seiner vorjährigen Arbeit (3) den *Einfluſs der Temperaturerhöhung auf die Leitungsfähigkeit des Selens* (4) erforscht. Durch zahlreiche Versuche bewies Er, daſs das Selen mit dem Tellur und der Kohle die von dem Verhalten der metallischen Leiter abweichende Eigenschaft besitzt, die Elektricität besser bei höherer, als bei niedrigerer Temperatur zu leiten. Das Selen behält aber diese Eigenschaft nicht bei allen Temperaturen bei, sondern verliert sie bei längerer Erhitzung auf 200° und verhält sich dann der Elektricität gegenüber wie ein Metall, d. i. seine Leitungsfähigkeit nimmt mit der Abkühlung zu. Dieser metallische Zustand des bei höherer Temperatur in den krystallischen Zustand übergeführten amorphen Selens ist aber nicht stabil. Er bildet sich bei und nach der Abkühlung langsam wieder in den des nicht metallisch, sondern elektrolytisch leitenden, bei geringerer Temperatur krystallinisch gewordenen Selens zurück, wobei ein Rest der ersteren Modification desselben, gelöst in diesem anderen Selen, hinterbleibt, dessen Gröſse von der Temperatur, bis zu welcher abgekühlt wurde, abhängt. Es liegt hiernach die Annahme nahe, daſs das feste Selen bei

(1) Instit. 1876, 86; ohne Angabe, wo die Originalmittheilung steht. — (2) Berl. Acad. Ber. 1876, 95; Pogg. Ann. 159, 117. — (3) Jahresber. f. 1875, 113. — (4) Ueber die physikalischen Eigenschaften des Selens vgl. Hittorf, Jahresber. f. 1851, 318.

längerer Erhitzung auf 200° einen dritten allotropen Zustand annimmt, der nur bei dieser Temperatur stabil ist und bei niedrigerer Temperatur nur dadurch vor gänzlicher Zerstörung und Umbildung in elektrolytisch leitendes Selen geschützt wird, dafs es in diesem gelöst oder mit ihm verbunden ist. Es erklärt sich hierdurch das Auftreten eines Wendepunktes, bei dessen Ueberschreitung die metallische Leitung in die den Charakter der elektrolytischen tragende übergeht, sowie das Herabsinken desselben mit der Zeit und der Temperaturerniedrigung. Folgendes sind die nach Einsetzen eines mit einem Selenblock gefüllten Specksteintiegels in ein Paraffinbad von 280° von 5 zu 5 Minuten abgelesenen Temperaturen und Skalentheile der Galvanometerablenkung:

Zeit nach dem Eintauchen	5 Min.	10	15	20
Temperatur des Selens	80°	162°	200°	215°
Ablenkung (a)	0	870	1520	120.

Während der nun (bei 217°) beginnenden Schmelzung des Selens fiel a auf 70 und stieg dann mit wachsender Temperatur des geschmolzenen Selens erst schneller, später langsamer bis 300. — Ein wesentlicher Theil des Widerstandes des Selens scheint in den Grenzschichten desselben an den Zuleitungsflächen seinen Sitz zu haben und diese Grenzschichten scheinen durch den Strom elektrolytisch verändert zu werden, indem vielleicht das metallische Selen vom krystallinischen getrennt und dadurch dauernd oder vorübergehend zerstört und in krystallinisches oder amorphes verwandelt wird. Es entstehen hieraus, je nach der schnelleren oder langsameren Abkühlung, sowie je nach Richtung des Stromes eigenthümliche, scheinbar widerspruchsvolle Leitungsverhältnisse.

Auch die von Adams (1) entdeckte *Zunahme der Leitungsfähigkeit des Selens mit der elektromotorischen Kraft* des Stromes hat Siemens bestätigt gefunden, aber nur für die durch längeres Erhitzen auf 200° hergestellte Modification. — Auch

(1) Jahresber. f. 1875, 112.

längeres Durchleiten des Stromes durch Selen ändert dessen Leitungsfähigkeit.

W. G. Adams (1) hat weitere Studien (2) über die *Einwirkung von Licht und Wärme auf den Leitungswiderstand von Selen und Tellur* gemacht. Er fand Tellur gegen Licht unempfindlich, aber bei Erwärmung von abnehmendem Widerstand und zwar stärker nach längerem Verweilen im nicht erwärmten Raum. Beim Selen ergab eine Versuchsreihe das Resultat, daſs die Verminderungen seines Widerstandes sich direct verhalten wie die Quadratwurzeln der Leuchtkraft der einwirkenden Lichtquelle.

Derselbe (3) hat der Physical Society Seine Beobachtungen am *Selen* im Zusammenhang mitgetheilt und dabei auch die Bemerkung gemacht, daſs amorphes, bis 100° erhitztes Selen beim Abkühlen sein Leitungsvermögen langsamer vermindert, als es beim Erhitzen gewachsen ist, sowie daſs durch mehrstündiges Erhitzen über 140° die Elektricitätsleitung des Selens einen metallischen Charakter annimmt, d. h. mit abnehmender Temperatur wächst. Die verschiedenen Theile eines Schwefelkohlenstoffspectrums haben verschiedenen Einfluſs auf sein Leitungsvermögen.

W. G. Adams hat mit R. E. Day (4) eine fernere Untersuchung über die *Elektricitätsleitung des Selens* angestellt. Das Selen wurde durch 24stündiges Erhitzen in einem zuvor durch eine glühende Eisenkugel erhitzten Sandbad leitend gemacht. Im Dunkeln untersucht zeigte es stets eine Verminderung des Widerstandes bei Verstärkung der Batterie; ein erster starker Strom verursacht ein dauerndes sich Setzen der Moleküle, in Folge dessen der Stromdurchgang in der Richtung dieses Stromes fernerhin mehr erschwert wird, als in der entgegengesetzten. Dieſs ist Folge einer Polarisation, die sich auf dem gewöhnlichen Wege nachweisen läſst. — Wesentlich neu ist aber das fernere

(1) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 168; Pogg. Ann. **159**, 629. — (2) Jahresber. f. 1875, 112. — (3) Chem. News **32**, 113. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 113.

Resultat, dafs Lichtbestrahlung im Selen einen elektrischen Strom erzeugt und unterhält. Von drei frisch bereiteten Selenstücken zeigten zwei diese Eigenschaft, das dritte nicht. Die Lichtempfindlichkeit verschiedener Stellen desselben Stücks ist verschieden. Im Allgemeinen geht der Strom von dem schwächer zum stärker beleuchteten Theil. Zufällige molekulare Verschiedenheiten können diefs jedoch umdrehen. Die Thermoelektricität scheint hierbei keine Rolle zu spielen. Wenn durch Selenstücke von geringem Widerstand ein schwacher Strom ging, so wurde durch Beleuchtung des Endes, wo der Strom eintrat, der Widerstand vermehrt, durch Beleuchtung desjenigen, wo er austrat, vermindert. Selenstangen von grofsem Widerstand erfuhren in jedem Fall eine Verminderung desselben; dasselbe wurde in Stücken beobachtet, in denen Bestrahlung allein keinen Strom zu erregen vermochte. — Die Unregelmäfsigkeiten erklären sich grofsentheils dadurch, dafs beim Abkühlen des geschmolzenen Selens die äufseren Schichten sich rascher abkühlen und keine Zeit haben, die krystallinische Structur anzunehmen, wie die inneren. Durch Insolation wird die Herstellung dieser Structur befördert und dadurch nicht nur eine Vermehrung der Leitungsfähigkeit, sondern auch eine längere Zeit dauernde molekulare Umlagerung eingeleitet, die sich unter Umständen als Strom kund giebt.

F. Exner (1) hat die *Veränderung der Leitungsfähigkeit des Tellurs durch die Wärme* untersucht. Wie schon Matthiessen (2) beobachtete auch Er bei der ersten Erwärmung eines Tellurstabes ein geringes Wachsen des Widerstandes bis gegen 90° (bei anderen Stäben bis etwa 145°), dann ein stetiges Abnehmen bis zur höchsten Versuchstemperatur von 200°. Beim Abkühlen machte Er aber die neue Wahrnehmung, dafs der Widerstand stetig und zwar sehr bedeutend zunahm, so dafs er bei der Zimmertemperatur 5 bis 6 mal so grofs war als beim

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 285; Pogg. Ann. **158**, 625. — (2) Jahresber. f. 1851, 108.

Beginn des Versuches. Häufigere Erwärmungen zeigten, daſs der schlieſsliche Widerstand nach Wiederabkühlung immer abgenommen hatte, wenn die Abkühlungszeit eine geringere war, als die des vorhergehenden Versuchs und zugenommen im umgekehrten Falle. Je gröſser die Differenz der Abkühlungszeit, um so gröſser ist im Allgemeinen die Veränderung des Leitungsvermögens. Die Ursache dieser Erscheinungen scheint darin zu liegen, daſs zwischen 110 und 60° das heiſse amorphe Tellur eine molekulare Umsetzung in schlechtleitendes krystallinisches durchmacht, welche eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung braucht. Das Leitungsvermögen des Tellurs für zwei durch Schmelzung erhaltene Stäbe (I und II) gegen Silber = 100 ergab sich :

bei 200°	. . . .	I	0·00351	II	0·00310
bei 20°	nach dem Schmelzen . . .	I	0·00286	II	0·00298
	nach langsamster Abkühlung	I	0·000485	II	0·000437.

E. Edlund (1) hat in einer Untersuchung über die *Wärmeerscheinungen in der galvanischen Säule* gezeigt, daſs man nicht als nachgewiesen betrachten kann, die bei den chemischen Processen in einer hydroëlektrischen Säule entwickelte Wärmemenge könne ein Maaſs für die elektromotorische Kraft abgeben Nimmt man mit Edlund (2) an, die elektrische Flüssigkeit sei der Lichtäther, so läſst sich beweisen, daſs die contact-elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur ändern muſs.

R. Colley (3) hat den Gedanken verfolgt und bestätigt gefunden, daſs bei der Elektrolyse in einer langen senkrecht stehenden Röhre eine *Arbeitsleistung des Stromes* zur mechanischen Hebung des schwereren Zersetzungsproducts vom unteren Ende der Röhre zum oberen verbraucht werde; daſs also der durchgeleitete Strom verstärkt oder geschwächt werde, je nachdem er mit der Bewegungsrichtung des schwereren Ions übereinstimme oder ihm entgegengesetzt sei.

(1) Pogg. Ann. 159, 420. — (2) Jahresber. f. 1872, 104. — (3) Pogg. Ann. 157, 370, 624; Phil. Mag. [5] 1, 469.

A. Tribe (1) hat wichtige experimentelle Beiträge zur *Theorie der Elektrolyse* geliefert. Er wies nach, dafs durch die Elektroden die Moleküle der zwischenliegenden Flüssigkeit, ebenso wie jeder zwischengestellte feste Leiter, in einen Zustand elektrischer Induction versetzt werden, dafs die Flüssigkeit sich also wie ein Diëlektricum verhält, das sich von der Luft oder anderen diëlektrischen Substanzen nur dadurch unterscheidet, dafs bei diesen eine sehr hohe Spannung dazu gehört, um die Depolarisation, die Ausgleichung der Elektricitäten, zu veranlassen, während in elektrolytischen Flüssigkeiten schon bei geringer Spannung die Ausgleichung von Molekül zu Molekül (nach der Grotthus'schen Vorstellung) eintritt. Der Haupttheil des experimentellen Beweises besteht darin, dafs gezeigt wird, wie die Flächen gleicher Spannung in der Flüssigkeit (Niveau- oder Aequipotential-Flächen) dem elektrostatischen Inductionsgesetz entsprechend angeordnet sind.

F. Fuchs (2) wollte die Bestimmung der in der galvanischen Kette stattfindenden *Vertheilung des positiven Metalls an zwei Säuren* auf die Ermittelung von Unterschieden elektromotorischer Kräfte zurückführen, hat indessen keine zuverlässigen Resultate erhalten.

Arm. Bertrand (3) empfiehlt zur Bildung *elektrochemischer Metallniederschläge* in fest anhaftenden, zusammenhängenden und gut polirbaren Schichten für Aluminium, Magnesium, Wismuth, Antimon und Palladium die Doppelchlorüre mit Ammonium in wässeriger Lösung. Bei den zwei ersten Metallen bedarf man einen starken Strom. Wismuth und Antimon erhält man aus den kalten Lösungen, während die älteren Methoden ein Erhitzen erforderten. Palladiumniederschläge erhält man leicht und schnell. Nur mufs die Lösung vollkommen neutral sein. Cadmiumniederschläge erhält man am vollkommensten aus Bromcadmiumlösung mit etwas Schwefelsäure angesäuert, oder aus sauer reagirender schwefels. Cadmiumlösung.

(1) Lond. R. Soc Proc. **24**, 308; Chem. News **32**, 218. — (2) Pogg. Ann. **159**, 486. — (3) Compt. rend. **82**, 854.

J. Schiel (1) hat einige neue Beobachtungen über das *galvanische Verhalten des Goldes* gemacht. Eine Schwammgoldanode in verdünnter Schwefelsäure wird sogleich stark angegriffen, die ihr gegenüberstehende Kathode beschlägt sich zugleich mit einem dunkeln Niederschlag von Gold und sendet eine dunkele, ein zartes schwarzbraunes Pulver absetzende Wolke durch die Flüssigkeit. Dieser Niederschlag, der getrocknet schwarzblau ist, besteht aus Gold, dem, wie die geringe Cohärenz zeigt, wahrscheinlich etwas Goldoxyd oder Oxydul beigemengt ist. Auf Goldblättchen in salpeters. oder schwefels. Wasser lassen sich mittelst einer Platinspitze schöne Nobili'sche Farbenringe erzeugen. Auch in alkalischen Flüssigkeiten wird das Gold angegriffen, wenn auch weniger stark. — Die geringste Silberbeimischung stört die Schönheit der Ringe.

J. H. Gladstone und A. Tribe (2) kommen auf die *Elektrolyse des destillirten Wassers zwischen oxydirbaren Elektroden* (3) zurück. Die begleitenden Erscheinungen bestehen darin, dafs die positive Elektrode verbraucht wird, Wolken und Niederschläge in der Flüssigkeit sich bilden und Fäden, Fransen oder krystallinische Metallvegetationen auf der negativen Elektrode entstehen. Die Ursache dieser Erscheinungen ist darin zu suchen, dafs die activeren Metalle den elektrolytisch befreiten Sauerstoff an der positiven Elektrode nicht gasförmig entweichen lassen, sondern Oxyde oder vielmehr Hydrate mit ihm bilden, die sich lösen und zwischen den Elektroden einen flüssigen Leiter von allmählich geringer werdendem Widerstand bilden, der dann selbst zersetzt wird und Metall an der negativen Elektrode abscheidet. — Salpetersäure, herrührend von absorbirter Luft, kann dabei mitwirken, ist aber, wie besondere Versuche beweisen, nicht erforderlich. — Die mit Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Zinn und Platin angestellten Versuche mit frisch destillirtem Wasser und dem Strom eines Grove'schen Bechers

(1) Pogg. Ann. 159, 489. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 152. — (3) Jahresber. f. 1872, 111.

gaben Erfolge, wie sie sich je nach der Oxydirbarkeit des Metalls und der Löslichkeit seines Oxyds erwarten liefsen.

E. Elsaesser (1) hat die Bemerkung gemacht, dafs bei Anwendung einer Magnesiumanode mit Platinkathode in verdünnter Schwefelsäure *Wasserstoffentwicklung an beiden Polen* stattfindet. Zugleich überzieht sich das Magnesium mit einer dünnen schwarzen, bei Unterbrechung des Stroms verschwindenden Schicht. Bildet man ein Element aus diesen dreiStoffen, oder wendet man die beiden Drähte als Pole einer anderen galvanischen Kette an, so erhält man immer an der Anode halb so viel Gas wie an der Kathode und an dieser soviel wie in einem eingeschalteten Voltameter. Eine mäfsig verdünnte Bittersalzlösung giebt bei Anwendung der Kette dasselbe; dabei scheidet sich aber an beiden Polen Magnesiahydrat ab, an der Anode als Pulver, an der Kathode als zusammenhängende, durchscheinende Masse. Auch ist die Wasserstoffmenge an ersterer etwas gröfser als die Hälfte von letzterer. — In schwefels. Kalilösung war dieses Verhältnifs wieder genau = $^1/_2$ und die Analyse der Flüssigkeiten ergab, dafs eine dem im Voltameter entwickelten Wasserstoff, sowie dem zur Kathode geführten Kalium ziemlich genau entsprechende Menge Magnesium an der Anode in Lösung ging, während eine dem an der Anode entwickelten Wasserstoff entsprechende Menge Magnesium daselbst oxydirt, aber nicht gelöst wurde. — Durch die positiv elektrische Ladung des Magnesiums wird seine Verwandtschaft zum Sauerstoff so gesteigert, dafs es aufser dem elektrolytisch abgeschiedenen noch weiteren Sauerstoff dem Wasser entreifst; warum dessen Menge aber gerade die Hälfte des elektrolytischen beträgt, bleibt noch zu erklären. — Der Verfasser erinnert an eine ähnliche, von Wöhler und Buff am Aluminium beobachtete Erscheinung (2).

N. Bunge (3) hat bei der *Elektrolyse der Ameisensäure* in wässeriger Lösung am negativen Pol Wasserstoff, am positiven

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1818. — (2) Jahresber. für Physik von Zamminer f. 1857, 225. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1598.

Kohlensäure mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff, niemals aber Wasserstoff erhalten. Die Volumina der Gase verhielten sich wie 2 : 2 : 1. Die am positiven Pol frei werdende Gruppe CHO_2 wird sich deshalb wahrscheinlich mit H_2O zu CH_2O_2 und freiem Sauerstoff umsetzen, welcher den Elektrolyten zu CO_2 und H_2O oxydirt. Diese Ansicht wird durch den Umstand bestätigt, dafs CO_2 um so reichlicher auftritt, je mehr durch Verminderung der Stromstärke, Vergröfserung der Elektroden, Concentration der Säure Gelegenheit zur Oxydation gegeben wird.

F. Goppelsroeder (1) hat die *Elektrolyse der Abkömmlinge des Anilins, Phenols, Naphtylamins und Anthrachinons* weiter betrieben (2). Die Salze des Toluidins und des Pseudotoluidins verhalten sich anders als die des Anilins. Die ersteren geben am positiven Pol eine braune, in Alkohol lösliche Masse, welche Seide und Wolle gelbbraun färbt, Pseudotoluidin dagegen einen violetten, durch verdünnte Salpetersäure oder übermangans. Kali roth werdenden Farbstoff. Mischungen der Anilinbasen verhalten sich anders als die isolirten. Methylanilinsalze geben am positiven Pol meist einen violetten Farbstoff. Diphenylaminsalze sowie Mischungen von Diphenylamin mit Ditoluylamin oder von diesen beiden Körpern mit Phenyltoluylamin geben das schöne, in Alkohol lösliche Diphenylaminblau am positiven Pol. Methyldiphenylamin giebt einen blauen oder violetten Farbstoff, wie durch Oxydation. Phenol in saurer wässeriger Lösung oder als Phenat läfst einen braunen Körper am +Pol. Neutrale oder saure Lösungen von Naphtylaminsalzen geben Naphtylaminviolett. Wird fein gepulvertes Anthrachinon in concentrirte Aetzkalilösung gebracht und fast bis zum Schmelzpunkt des Kali's erhitzt, so färbt sich die Umgebung des negativen Pols erst roth, dann violett durch Bildung von alizarins. Kali, das sich aber bald mit braunen anderen Producten der Elektrolyse mischt. Alle diese Erscheinungen beruhen auf der Wirkung des

(1) Compt. rend. 82, 1199; Chem. News 34, 118. — (2) Jahresber. f. 1875, 102.

elektrolytischen Sauerstoffs, die letzte auf der des Kaliumhydroxyds.

J. A. Fleming (1) hat nachgewiesen, daſs die *elektrolytische Polarisation von Platinplatten* in luftfreier verdünnter Schwefelsäure genau in demselben Maaſse stattfindet, wie in lufthaltiger. Einen Unterschied fand Er, übereinstimmend mit Helmholtz (2), nur darin, daſs in gashaltiger Flüssigkeit der polarisirende Strom viel länger fortdauert, als in gasfreier.

Th. du Moncel (3) hat die Verschiedenheit der *Polarisation von Elektroden*, je nachdem die polarisirenden Gase elektrolytisch oder auf mechanischem Wege auf den Platten verdichtet werden (4), auch bei Anwendung eines Kiesels statt eines Elektrolyten zwischen den Platten hervortretend gefunden. — Besondere und sehr unregelmäſsige Polarisationserscheinungen zeigte der *Franklinit* Fe_2O_3, ZnO, offenbar in Folge seiner ungleichförmigen Zusammensetzung.

E. Root (5) überzeugte sich auf Helmholtz' Anregung davon, daſs dünne *Platinplatten von elektrolytischen Gasen durchdrungen* werden, d. h. daſs, wenn die eine Seite eines 0·02 mm dicken Blechs durch elektrolytische Ausscheidung von Wasserstoff oder Sauerstoff polarisirt wird, auch die andere isolirte Seite nach einiger Zeit denselben Polarisationszustand aufweist. Es stimmt dieſs mit den Ergebnissen anderer Versuche von Helmholtz (6) über die Wirkung occludirter elektrolytischer Gase überein.

G. Wiedemann (7) theilt die Ergebnisse weiterer (8) Versuche über die *Gesetze des Durchgangs der Elektricität durch Gase* mit. Aus der Summe seiner vielfach variirten Beobachtungen zieht Er den Schluſs, daſs der Uebergang der Elektricität zwischen den Gastheilchen sich in ähnlicher Weise gestaltet, wie

(1) Phil. Mag. [5] **1**, 142; Chem. News **33**, 52. — (2) Jahresber. f. 1873, 125. — (3) Compt. rend. **82**, 1022. — (4) Vgl. hierüber Gaugain, Jahresber. f. 1869, 147; f. 1870, 150; f. 1872, 108. — (5) Berl. Acad. Ber. 1876, 217; Pogg. Ann. **159**, 416; Phil. Mag. [5] **3**, 153. — (6) Jahresber. f. 1873, 125. — (7) Pogg. Ann. **158**, 35, 252. — (8) Jahresber. f. 1872, 106.

in einer Reihe elektrischer Kugeln, indem die durch Berührung zweier Gastheilchen vermittelte Ladung derselben mit gleichnamiger Elektricität die Abstofsung bewirkt. Ist das Gas elektrolytisch zerlegbar, so kann die Bewegung der Gasmoleküle mit einer Trennung, Fortbewegung und Wiedervereinigung der Ionen verbunden sein. Bei starker Ladung werden die Geschwindigkeiten und damit die Temperatur gesteigert, so dafs Glüherscheinungen auftreten.

H. Herwig (1) hat gefunden, dafs der *specifische Widerstand der Flüssigkeiten gegen starke Inductionsströme* im Vergleich mit Drahtwiderständen kleiner wird, wenn die elektromotorische Kraft der Induction wächst, der Querschnitt der Flüssigkeit ab- und die Dicke der Schicht zunimmt. Die Ursache hiervon kann nicht in einer Polarisation liegen. Diese wächst mit der Schnelligkeit, womit eine gegebene Elektricitätsmenge den Apparat durchläuft. Aus allen Versuchen schliefst Herwig, dafs die Ausgleichung der bewegten Elektricitäten beim Eintritt in die Flüssigkeit verzögert wird und schliefslich durch eine Art Entladung erfolgt. — Bei Mischung von Alkohol mit Wasser, Alkohol und Terpentinöl, Alkohol und Aether, welche alle für sich sehr schlechte Leiter sind, fand sich eine Verbesserung des Leitungsvermögens, was mit Kohlrausch's Wahrnehmungen (2) im Einklang steht.

Becquerel (3) hat, indem er den Ruhmkorff'schen Funken durch mit *Metallsalzlösung* getränkte Papierblätter hindurchgehen liefs, die *Reductionen* von Cu, Ni, Co, Fe, Pb, Bi, Sb, Zn, Cd, Ag, Au, Pt ausgeführt. Indem Er den einen Poldraht in ein befeuchtetes Stückchen Aetzkali oder Aetznatron steckte, welches eine mit Quecksilber gefüllte Vertiefung besafs, und den anderen Poldraht in diefs Quecksilber tauchen liefs, erhielt Er die Amalgame des Kaliums und Natriums. Kupferamalgam wurde erhalten, indem die Funken durch ein mit Queck-

(1) Pogg. Ann. 159, 61. — (2) Siehe oben S. 115. — (3) Compt. rend. 82, 353.

silbernitrat und Kupfernitrat getränktes Papier gingen. Aehnlich Aluminium-, Magnesium- und andere Amalgame.

Berthelot (1) hat die *Bildung und Zersetzung binärer Verbindungen durch dielektrische Ueberströmung* (2) untersucht. Er fand, daſs bei der Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff zu *Ammoniak* im dielektischen Zustande im äuſsersten Falle 3 Proc. der Gase in Ammoniak verwandelt wurden, während umgekehrt von Ammoniakgas in jenem Zustand auch 3 Proc. (d. h. 6 Proc. des ursprünglichen Gases) zersetzt wurden. — *Stickstoffoxydul* wird binnen einigen Stunden gröſstentheils zersetzt. Der gröſste Theil des Sauerstoffs wird von dem Quecksilber absorbirt. Neue Oxydirung des Stickstoffs erfolgt nicht. — Aus *Stickstoffoxyd* wird ein Theil des N frei, ein anderer beträchtlicher Theil wird zur Bildung von Oxydul verwandt. — *Schwefelwasserstoff* wird in Wasserstoff, Polysulfür und freien Schwefel zersetzt nach der Formel :



$$8\,HS = 7\,H + HS_x + (8 - x)\,S.$$

Ebenso verhält sich Selenwasserstoff. — Phosphorwasserstoff wird nach der Formel $2\,PH_3 = 5\,H + P_2H$ zersetzt. — Die *Fluorverbindungen von Bor und Silicium*, gasförmiges *Chlor* und *Brom* erlitten keine Veränderung. — *Schweflige Säure* wurde zu einem Zehntel in Sauerstoff und (in Schwefelkohlenstoff unlöslichen) Schwefel zersetzt. — Aus *Cyan* bildet sich rasch Paracyan. Bei der Zersetzung des *Kohlenoxyds* bildete sich das von Brodie entdeckte braune *Kohlensuboxyd* C_8O_6 nach der Formel $5\,C_2O_2 = C_2O_4 + C_8O_6$. Es ist ein amorpher, extractiver, in Wasser und absolutem Alkohol sehr löslicher, in Aether unlöslicher sauer reagirender Körper. Er bildet mit salpeters. Silber (ohne es zu reduciren), mit essigs. Blei und mit Barytwasser braune amorphe Niederschläge. In einer Stickstoffatmosphäre auf 300 bis 400° erhitzt zersetzt er sich nach der Formel :



$$8\,C_8O_6 = 2\,(C_2O_4 + C_2O_2) + C_{16}O_6$$

(1) Compt. rend. **82**, 1360. — (2) Ueber Apparate und Methode siehe Jahresber. f. 1872, 126; f. 1873, 118; einen neuen Apparat dazu beschreibt Boillot, Compt. rend. **83**, 779.

giebt also ein neues, dunkelbraunes Oxyd, das bei höherer Temperatur wieder unter Bildung einer sauerstoffhaltigen Kohle zerfällt. — *Formen* C_2H_4, *Aethylen* C_4H_4 und *Aethylenwasserstoff* C_4H_6 liefern Acetylen C_4H_2 in geringer Menge, freien Wasserstoff und polymere und harzige Kohlenwasserstoffe. Mit Formen trat Terpentinölgeruch auf. Mit Aethylen erhält man ein flüssiges Product, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{16\cdot 6}$ entsprechen würde; gleichzeitig bildet sich etwas Aethylenwasserstoff. Reiner Aethylenwasserstoff liefert umgekehrt etwas Acetylen und Aethylen. Es sucht sich also bei diesen Kohlenwasserstoffen ein Gleichgewichtszustand herzustellen, der durch Condensationserscheinungen gestört wird.

Berthelot (1) hat auch noch in anderer Weise die Elektricität auf Gase einwirken lassen. Er schlofs die Gase in innerlich und äufserlich mit Platin belegte Glasröhren ein, die also kleine Leydener Flaschen bildeten. Die innere Belegung eines solchen Rohrs war mit dem positiven, die eines zweiten mit dem negativen Pol einer Holtz'schen Elektrisirmaschine in Verbindung, während beide äufseren Belegungen unter sich metallisch verbunden waren. Beim Funkenübergang zwischen den Polspitzen erfuhren nun beide Flaschen abwechselnde Ladung und Entladung, die eine mit positiver, die andere mit negativer Elektricität. Er erhielt auch bei dieser Einrichtung aus *Sauerstoff* Ozon in veränderlicher Menge, unter positiver Spannung etwas mehr, als unter negativer. Nach 12stündiger Elektrisation näherte sich die Menge des Ozons der Zahl 8 bis 8·5 Proc. der ursprünglichen Sauerstoffmenge. Wird das Ozon durch arsenige Säure absorbirt, so kann nach und nach aller Sauerstoff in Ozon verwandelt werden. Nur bei starken elektrischen Spannungen, z. B. bei Funken von 1 cm Länge, lassen sich so grofse Ozonmengen erhalten, bei geringeren Spannungen viel weniger. — Verbindungen des *Stickstoffs mit Sauerstoff* konnten in dem Apparat weder mit feuchten noch mit trockenen Mischungen

(1) Compt. rend. **82**, 933.

dieser beiden Gase erhalten werden. Dagegen tritt im *Dampfe organischer Körper*, wenn derselbe mit Stickstoff eingeschlossen ist, stets Acetylen auf, doch nur bei starken Spannungen. Aether giebt viel, Benzin weniger Acetylen. Auch die *Absorption des Stickstoffs durch organische Substanzen* erfolgt unter dem Einflusse beider Elektricitäten, und zwar sowohl bei hoher als auch bei geringer Spannung. Am stärksten zeigte sich die Fixirung des Stickstoffs mit Papier, weniger mit Aether und noch viel schwächer mit Benzin (1).

P. Silow (2) hat weitere (3) Bestimmungen der *Diëlektricitätsconstante D* von Flüssigkeiten ausgeführt und gefunden :

	$\sqrt{D}$ 1. Methode	$\sqrt{D}$ 2. Methode	Brechungsexponent
Terpentinöl	1·473	1·468	1·461
Benzol		1·488	1·482
Petroleum I		1·439	1·422
Petroleum II	1·428		1·431.

Magnetisch-chemische Untersuchungen.

J. M. Gaugain (4) hat den *Einflufs der Härtung auf die Magnetisirung* in der Art sich bethätigend gefunden, dafs die härtesten Stahlstäbe unter dem Einflufs *starker* Magnetisirungskräfte einen stärkeren Magnetismus annehmen, als die angelassenen, während unter dem Einflufs *schwacher* Magnetisirung die weicheren stärker als die harten magnetisirt werden. Für je 2 verschieden gehärtete Stäbe giebt es eine bestimmte Stromstärke, die beide gleich stark magnetisirt. — Der Magnetismus irgend einer Querschicht besteht aus einem inhärenten Theil, der der Schicht auch bei der Isolirung verbleiben würde, und einem von der Wirkung der übrigen Schichten herrührenden Theil. Die Här-

(1) Siehe diesen Bericht : Kohlenwasserstoffe, aromatische. — (2) Pogg. Ann. 158, 306. — (3) Jahresber. f. 1875, 118. — (4) Compt. rend. 82, 144.

tung vermehrt die Coërcitivkraft und somit den inhärenten Magnetismus, vermindert aber den Reactionsmagnetismus. Letzterer spielt daher bei geringeren Härtegraden eine gröſsere Rolle und bewirkt z. B., daſs das Anlassen in langen Stäben den Magnetismus vermehrt, in kürzeren vermindert.

L. Favé (1) hat im Anschluſs an eine Arbeit Jamin's (2) den *Einfluſs der Wärme auf die Magnetisirung* untersucht. Indem Er erhitzte Stahlstäbe durch den elektrischen Strom magnetisirte, fand Er, daſs die Menge des bleibenden Magnetismus mit dem Steigen der Magnetisirungstemperatur langsam abnimmt. Sie ist noch bedeutend bei dunkler Rothgluth, wird aber unmerklich bei Kirschrothgluth. Der Magnetismus, der beim Erkalten des Stabs sehr rasch verfliegt, kann bei jeder Temperatur beliebig lange erhalten werden, wenn man diese constant erhält. Jede Erhöhung oder Verminderung der Temperatur hat aber einen magnetischen Verlust im Gefolge. Die Menge von Magnetismus bei irgend einer Temperatur hängt von der Natur des Stahls, der Temperatur der ursprünglichen Magnetisirung und den Zustandsänderungen seit der Magnetisirung ab. — Erhitzt man den Stab, so vermindert sich der Magnetismus regelmäſsig nach einem von der Zusammensetzung des Stahls abhängigen Gesetz. Bei Abkühlung des Stabs nimmt der Magnetismus nach einem Gesetze ab, das von dem Abkühlungsgesetz sehr verschieden ist. Er verliert sich anfangs sehr langsam, dann mit zunehmender Schnelligkeit. Je höher die Magnetisirungstemperatur war, um so länger dauert das erstere Stadium der langsamen Abnahme. Beim Wiedererhitzen eines sich abkühlenden Stabs steigt auch der Magnetismus wieder, unter Umständen bedeutend, aber niemals wieder bis zum ursprünglichen Werth.

Daubrée (3) macht gelegentlich dieser Arbeit aufmerksam auf die von Ihm aus einer Legirung von Platin mit 14 bis 16 Proc. Eisen dargestellten Barren (4), die dadurch, daſs die Längs-

(1) Compt. rend. 82, 276. — (2) Jahresber. f. 1873, 133. — (3) Compt. rend. 82, 279. — (4) Jahresber. f. 1875, 1195.

axe der Gufsform in die Richtung der erdmagnetischen Kraft gebracht war, starken Magnetismus annahmen, der durch Umdrehen und starkes Wiedererhitzen des Barrens in den entgegengesetzten verwandelt werden konnte. Er meint, dafs auch bei Favé's Untersuchungen der durch die Erde inducirte Magnetismus von Einflufs sein könne.

Aehnliche Versuche über den Einflufs der Wärme hat J. M. Gaugain (1) angestellt, mit dem Unterschied, dafs Er als inducirende Ursache einen Magnet anwandte, mit dessen einem Pol der zu untersuchende Stahlstab in Berührung gebracht wurde, und dafs diese Inductionskraft meist während aller Temperaturveränderung constant weiter wirkte. Es ergab sich, dafs bei mäfsiger Erhitzung des Stabes der totale (d. h. der bleibende plus dem temporären) Magnetismus beträchtlich gröfser wird, bei weiterem Erhitzen bis zum Blauwerden aber bei einer von der Natur des Stahls abhängigen Temperatur ein Maximum erreicht und dann wieder etwas abnimmt. Beim Abkühlen des in steter Berührung mit dem Magnetpol erhaltenen Stabes nimmt sein Magnetismus zu und bleibt nach völliger Abkühlung beträchtlich höher, als er vor dem Erwärmen war, und zwar um so höher, je stärker erhitzt worden war. Nach kurzer Entfernung des inducirenden Magnets verschwindet ein Theil des durch die Wärme erzeugten Ueberschusses und kann durch erneute Verbindung nicht wieder hergestellt werden. Nach mehrmaligem Wechsel der Temperatur zwischen einer oberen und einer unteren Grenze nimmt der einer jeden entsprechende Magnetismus einen Grenzwerth an. Das Verhältnifs der Differenz beider Werthe zum oberen Grenzwerth nennt Gaugain die vorübergehende Variation. Dieselbe ist für die verschiedenen Stahlsorten sehr verschieden und für die verschiedenen Querschnitte des Stabes um so gröfser, je weiter sie vom inducirenden Pol entfernt liegen. Die permanente Variation ist das Verhältnifs des Unterschiedes zwischen dem Magnetismus eines Punktes nach

(1) Compt. rend. **80**, 297; **82**, 685; 1422; **83**, 661, 896.

der Erhitzung und dem vor aller Erhitzung zu letzterem, bezogen auf eine bestimmte Temperatur. Diese Variation steigt mit der magnetisirenden Kraft. — Beim Eisen sind beide Variationen kleiner als beim Stahl. Bestimmt man den totalen Magnetismus bei verschieden hohen, constant gehaltenen Temperaturen, so zeigt sich, dafs bei Stäben von grofser vorübergehender Variation der erstere bei 300° schwächer ist, als bei gewöhnlicher Temperatur; dafs bei Stäben von kleiner vorübergehender Variation jedoch bei 300° der stärkere Magnetismus auftritt. Mehrere dieser Resultate sind schon durch Wiedemann gefunden (1).

Optisch-chemische Untersuchungen.

W. A. Nippoldt (2) hat eine *Theorie des Leuchtens der Flamme* aufgestellt. Gase, deren Moleküle verhältnifsmäfsig grofse Abstände haben, geben hiernach, wenn sie bis zum Glühen erhitzt werden, nur Strahlen von ganz bestimmter Schwingungsdauer aus, weil durch Zuführung von lebendiger Kraft in Gestalt von Wärme nur die Amplitude, nicht die Schwingungsdauer der ungehindert schwingenden Moleküle vermehrt wird. Je gröfser, zusammengesetzter und dichter liegend aber die Gasmoleküle sind, um so früher wird bei weiter gesteigerter Temperatur der Augenblick eintreten, wo sich die Moleküle gegenseitig beeinflussen, indem sie in ihre Wirkungssphären eintreten. Dadurch werden die Schwingungsdauern verkürzt, die Spectrallinien verbreitern sich nach der Seite der höheren Brechbarkeit hin immer mehr, das Spectrum nähert sich dem continuirlichen, welches bei glühenden festen Körpern schon im Beginn des Glühens, anfangend mit dem rothen Ende, d. h. mit

(1) Jahresber. f. Physik von Zamminer f. 1857, 185. — (2) Chem. Centr. 1876, 655 aus d. Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt am Main f. 1874 u. 1875, 37; vgl. Heumann, dieser Bericht S. 14.

Schwingungen längerer Dauer, auftritt. Wenn die festen Körper aus Molekülgruppen (molekularen Planetensystemen) bestehen, so werden sich bei höherer Temperatur Schwingungen von jeder Dauer vorfinden, die sich zu weifsem Licht ergänzen. Die Intensität des Leuchtens ist proportional der Anzahl der glühenden Moleküle. Auf diesen Satz gestützt läfst sich die Davy'sche Theorie der Flamme leicht aufrecht erhalten, wenn man noch die Abkühlungsverhältnisse bei Einführung von anderen Gasen gehörig berücksichtigt.

W. Ackroyd (1) hat den *Metachromatismus oder Farbenwechsel* der Körper vorzugsweise unter dem Einflufs der Temperatur studirt. Den schon bekannten farbenwechselnden Körpern oder Metachromen (2) fügt Er noch eine Reihe hinzu. *Die* Farben wurden spectroskopisch bestimmt, indem das durch dünne Schichten des pulverförmigen Körpers gegangene Licht untersucht wurde. Erhitzung bewirkte in der Regel (als Beispiel wird saures chroms. Kali angeführt) eine Verengerung der durchgelassenen Spectralportion und zwar bedeutend stärker von der brechbareren, als von der minder brechbaren Seite her, wodurch eine Veränderung der Farbe nach dem rothen Ende des Spectrums hin folgt, was die allgemeine Regel beim Farbenwechsel durch Erwärmung ist. Man mufs nur die Farbenreihe nach der ultrarothen Seite hin noch um die Farben Braun und Schwarz, nach der ultravioletten durch Weifs (oder farblos) verlängern. In einer Reihe von wasserfreien binären Verbindungen derselben beiden Elemente besitzen die metallreichsten die brechbarsten Farben, die metallärmsten die am wenigsten brechbaren. Der Metachromatismus kommt in allen Aggregatzuständen vor; er ist nicht nothwendig mit Temperaturerhöhung oder Dichtigkeitsänderung verbunden, er kann also nur durch Annäherung oder Entfernung der Atome innerhalb des Moleküls veranlafst sein, d. h. durch Veränderung des atomistischen Potentials. Ein Wechsel vom weifsen (violetten) zum schwarzen (rothen) Ende

(1) Chem. News 24, 75. — (2) Jahresber. f. 1871, 146.

des Spectrums hin bezeichnet eine Entfernung der Atome, der entgegengesetzte Annäherung. Geht die Potentialänderung bis zu chemischer Wirkung, so deutet die erstere Farbenfolge Verbindung, die letztere Zersetzung an.

In einer erweiterten Mittheilung derselben Arbeit (1) benutzt Ackroyd die Erscheinungen der *selectiven Absorption* zu einer Classification der Spectra, die von der durch Lockyer (2) aufgestellten abweicht. Er theilt in zwei Classen : 1) radiative Spectren (Lockyer's zwei erste Classen), 2) absorptive Spectren. Letztere lassen drei Unterabtheilungen zu : a) continuirliche Absorption, b) partielle Absorption, entweder an den Enden oder in der Mitte des Spectrums, c) continuirliches Spectrum.

W. A. Rofs (3) bemängelt den Ausdruck Metachromatismus, statt dessen Er *Thermochromatismus* vorschlägt, und betont gegen Ackroyd Seine Priorität, gestützt auf Sein Werk : Pyrology, 1875.

Auch J. Walz (4) hat die *Regelmäfsigkeiten von Farbe und Farbenwechsel* bemerkt, die von Ackroyd (5) erforscht worden sind. Er stellt folgende Regeln auf: Wenn eine Reihe von Farbenwechseln durch chemische Wirkungen eingeleitet wird, so erscheinen die Farben regelmäfsig in der Ordnung wie im Spectrum. Wenn, wie beim Phosphor, die Farbe sich mit dem physischen Zustand, z. B. seiner Dichte, ändert, so findet der Wechsel auch wie im Spectrum statt. Ebenso gehen in einer Reihe chemischer Verbindungen von analoger oder ähnlicher atomistischer Constitution die Farben continuirlich wie im Spectrum ineinander über. Ausnahmen kommen namentlich bei blauen und grünen Spectralfarben vor. Hauptbeispiele sind : Lösung von Eiweifs (1·5 bis 22 Proc.) in concentrirter Schwefelsäure; Vanadinsäure in 50fach verdünnter Lösung und durch Zink unter Erwärmen nach und nach in die drei Oxyde übergeführt; Phosphor in seinen allotropischen Zuständen u. s. w.

(1) Phil. Mag. [5] **2**, 428. — (2) Jahresber. f. 1874, 168. — (3) Chem. News **34**, 108, 182. — (4) Am. Chemist **7**, 126. — (5) Siehe oben.

A. Lallemand (1) hat die seit Veröffentlichung Seiner ersten Abhandlung über die *Beleuchtung durchsichtiger Körper* (2) nach und nach sichergestellten Resultate (3) jetzt in einer zweiten ausführlichen Abhandlung veröffentlicht, die sich auch über die *Beleuchtung undurchsichtiger Körper* und *äufsere Diffusion* verbreitet. Bei diesen Körpern setzt sich die Lichtzerstreuung von ihrer Oberfläche zusammen 1) aus der eigentlichen Diffusion, die denselben Gesetzen wie die innere Diffusion oder Illumination durchsichtiger Körper gehorcht, 2) aus der eigentlichen Reflexion von den Rauhigkeiten der Oberfläche und 3) aus der Fluorescenz. Der Kienrufs ist derjenige Körper, bei dem die Reflexion am geringsten ist und fast verschwindet; er hat jedoch eine schwache gelbliche Fluorescenz. Bei den meisten anderen schwarzen Körpern ist die Reflexion die vorwiegende Erscheinung, am meisten bei Platinschwarz. Die Zahl der eigentlich schwarzen Körper, d. h. derjenigen, die kein farbiges, sondern nur schwaches weifses Licht reflectiren und diffundiren, ist kleiner als man gewöhnlich glaubt, denn viele scheinbar schwarze Niederschläge zeigen getrocknet und in dünner Schicht ausgebreitet eine deutliche Farbe. So sind Schwefelkupfer und Phosphorkupfer grünbraun, Schwefelblei und Schwefelsilber bläulichgrau u. s. w. Wirklich schwarz sind : gut ausgewaschenes Anilinschwarz; Schwefelquecksilber, durch Behandlung des Chlorids mit Schwefelwasserstoff erhalten; Uranoxyd; Kupferoxyd, mittelst Kalk aus dem salpeters. Salz erhalten; Platinschwarz; durch Wasserstoff reducirtes Eisen; feingepulvertes, an der Luft oxydirtes Arsen.

E. Lommel (4) hat einige schon früher von Ihm aufgestellte Resultate (5) über *Fluorescenz* durch neue Beobachtungen an theilweise noch nicht untersuchten Substanzen bestätigt und erweitert. Er stellt dieselben folgendermafsen zusammen. 1) Es

(1) Ann. chim. phys. [5] **8**, 93. — (2) Jahresber. f. 1871, 175. — (3) Jahresber. f. 1872, 183; f. 1873, 157; f. 1874, 146. — (4) Pogg. Ann. **159**, 514. — (5) Pogg. Ann. **143**, 26; theilweise bekämpft von Hagenbach, Jahresber. f. 1872, 149 und Lubarsch, Jahresber. f. 1874, 156.

giebt zwei Arten von Fluorescenz. Bei der ersten ruft jeder erregungsfähige homogene Lichtstrahl, der vermöge seiner Brechbarkeit innerhalb der Grenzen des Fluorescenzspectrums oder eines bestimmten Gebietes desselben fällt, nicht blofs Strahlen von gröfserer und gleich grofser, sondern auch solche von kürzerer Wellenlänge hervor, und zwar letztere, soweit sie dem betreffenden Gebiete angehören. Bei der zweiten Art ruft jeder erregungsfähige homogene Strahl nur diejenigen des Fluorescenzlichtes hervor, welche eine gröfsere oder wenigstens gleiche Wellenlänge besitzen, wie er selbst. 2) Bei den Körpern, welchen nur die erste Art der Fluorescenz eigen ist, wie Naphtalinroth, Chlorophyll und Eisen, wird durch jeden erregungsfähigen homogenen Strahl stets das ganze Fluorescenzspectrum wachgerufen; sie folgen also nicht der Stokes'schen Regel. 3) Die Mehrzahl der bisher untersuchten fluorescirenden Körper besitzen die zweite Art der Fluorescenz und gehorchen in der ganzen Ausdehnung ihres Fluorescenzspectrums der Stokes'schen Regel. 4) Es giebt Körper, welche beide Arten von Fluorescenz besitzen, so dafs einem gewissen Gebiete ihres Fluorescenzspectrums die erste, den übrigen Theilen die zweite Art angehört. Sie folgen der Stokes'schen Regel also nur theilweise. Solche Körper sind : das Chamäleïnroth, das Chamäleïnblau und das Chamäleïngrün Griefsmayer's (1).

E. Schaer (2) fand eine ziemlich concentrirte *Chinidinsulfatlösung* in Chloroform nach mehrmonatlicher Aufbewahrung im diffusen Tageslicht *grün fluorescirend*, ähnlich wie gewisse Uransalzlösungen.

G. W. Royston-Pigott (3) beschreibt ein neues *Refractometer*, um den mittleren Brechungsindex von Glasplatten und Linsen mittelst der Newton'schen Ringe zu messen. An vier Glassorten wurden folgende Werthe gemessen. A. Klares weifses Flintglas 1·537; B. gelbes schweres 1·6626; C. gelb-

(1) Siehe im organischen Theil dieses Berichts. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1814. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 24, 393.

liches, sehr schweres 1·723; D. stark gelb und das schwerste von allen 1·7555.

Terquem und Trannin (1) beschreiben einen verhältnifsmäfsig einfachen und mit jedem Goniometer oder Spectrometer leicht zu verbindenden Apparat zur *Bestimmung des Brechungscoëfficienten von Flüssigkeiten.* E. Wiedemann (2) hat fast dieselbe Methode schon früher gefunden und eine Notiz darüber veröffentlicht (3), theilt aber jetzt ausführlichere Beschreibung, sowie einige Versuchsresultate mit.

W. Gibbs (4) hat die Talbot'schen Linien mittelst verschiedener durchsichtiger Medien beobachtet und die Zahl der beobachteten Linien durch eine neue optische, von Ihm sogenannte *interferente Constante* ausdrücken zu müssen geglaubt. Diese Zahl ist aber durch Brechungsvermögen und Dicke der hervorbringenden Schicht völlig bestimmt und bereits von Esselbach (5) zur Bestimmung der Brechungsindices ultravioletter Strahlen benutzt worden.

W. v. Bezold (6) bringt eine empfindliche Methode zur *Vergleichung von Pigmentfarben mit Spectralfarben* in Vorschlag.

Stoney (7) beschreibt ein auf ein neues Constructionsprincip begründetes *Spectroskop.* J. L. Soret (8) beschreibt die verbesserte Construction Seines Spectroskops mit fluorescirendem Ocular (9), W. Baily (10) eine neue Einrichtung für das Mikrometer eines automatischen Spectroskops. — J. N. Lockyer (11) erklärte der Physical Society Seine neuen spectroskopischen Apparate.

Thalèn (12) hat Seine mit dem jüngstverstorbenen Ångström zusammen ausgeführten Untersuchungen über die *Spectra der Metalloïde* veröffentlicht.

(1) Pogg. Ann. **157**, 302; aus d. Journ. de physique **4**; Monit. scientif. [3] **6**, 657. — (2) Pogg. Ann. **158**, 375. — (3) N. Arch. ph. nat. **51**, 340. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 188. — (5) Jahresber. f. 1856, 145. — (6) Pogg. Ann. **159**, 165, aus den Sitzungsber. d. Münchener Academie. — (7) Monit. scientif. [3] **6**, 657. — (8) N. Arch. ph. nat. **57**, 319. — (9) Jahresber. f. 1874, 152. — (10) Phil. Mag. [5] **1**, 314. — (11) Chem. News **33**, 29. — (12) Nova Acta Societatis scientiarum Upsalensis [3] **9** (1875); Notiz im Bull. soc. chim. [2] **25**, 188.

A. Cazin (1) hat, indem Er den *Inductionsfunken in Stickstoff* von 5fach verschiedener Herkunft bei Drucken von 1 bis 40 Atmosphären übergehen liefs, doch immer das Linienspectrum und das Riefenspectrum gefunden, welches bei hohem Druck in das continuirliche überging. Er schliefst daraus, dafs das Riefenspectrum nicht von Verunreinigungen des Stickstoffs und namentlich nicht von Stickstoffoxyd, wie Ångström (2) und Schuster (3) meinten, herrühre, weil ganz trockenes Stickstoffoxyd gar kein Riefenspectrum zeigt. Auch dafs eine Volumveränderung nicht eintritt, wurde durch besonderen Versuch nachgewiesen. Die drei Lichtformen der Entladung müssen also nur dem verschiedenen elektrischen Zustand an verschiedenen Stellen des Rohrs zugeschrieben werden. — In der Luft (4) zeigen sich von 30 atm Druck an Linien, die nicht dem Stickstoff angehören. Gleichzeitig bilden sich rothe Dämpfe, ohne Zweifel Untersalpetersäure, denn deren Dampf zeigt Absorptionslinien, die mit jenen zusammenfallen.

G. Salet (5) hat nachgewiesen, dafs man im Gegensatz zu Schuster's Ansicht (6) das geriefte *Spectrum des Stickstoffs* auch erzeugen kann, wenn dieser in Berührung mit geschmolzenem Natrium steht; dafs nach längerer Dauer der Versuche das Verschwinden des Stickstoffspectrums daher rührt, dafs dieses Gas mit dem Natrium eine chemische Verbindung eingeht und also verschwindet, und dafs die später auftretenden Spectralerscheinungen wahrscheinlich von den Dämpfen des Natriums und seiner etwaigen Beimengungen herrühen.

Czechowicz (7) hat in den *Spectren von Cl, CO und SiF_4* nicht nur die Anzahl, sondern auch die relative Stellung und das Aussehen der Spectrallinien variirend gefunden, je nachdem sie durch einen Ruhmkorff'schen Inductionsapparat

(1) Instit. 1876, 154. — (2) Jahresber. f. 1871, 160. — (3) Jahresber. f. 1872, 142. — (4) Instit. 1876, 181. — (5) Compt. rend. 82, 223, 274; Pogg. Ann. 158, 329. — (6) Jahresber. f. 1872, 142. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1598.

oder durch eine Holz'sche Elektrisirmaschine hervorgebracht wurden.

E. Goldstein (1) veröffentlicht die Hauptergebnisse einer nach der physikalischen Seite hin an neuer Aufklärung reichen Arbeit über *elektrische Entladungen in verdünnten Gasen.* Ueber denselben Gegenstand theilt E. Reitlinger (2) Seine in Gemeinschaft mit A. v. Urbanitzky gemachten neuen Beobachtungen mit.

A. W. Claydon und C. T. Heycock (3) haben beim Uebergang des Inductionsfunkens zwischen Polen von Indiummetall ein Indiumspectrum von 16 Linien erhalten, worunter von den 3 bekannten, bei Verflüchtigung des Chlorids auftretenden nur die 2 brechbareren enthalten waren; die anderen 14 Linien entsprechen längeren Schwingungsdauern. Beim Nitrat zeigten sich die 3 bekannten Linien mit gelegentlichem schwachem Aufleuchten der glänzendsten unter den Metalllinien.

Lecoq de Boisbaudran (4) hat das *Spectrum des Galliums* mit der ziemlich concentrirten Lösung des Chlorids jetzt genauer (5) gemessen und giebt die Wellenlängen 417·0 für den stärkeren Streifen (α) und 403·1 für den schwächeren (β). Beide sind schmal und erscheinen bei mittlerer Funkenlänge beträchtlich glänzender als bei sehr kurzer.

J. N. Lockyer (6) fand, daſs das *Calciumspectrum* im elektrischen Lichtbogen einer kleinen Batterie mit kleiner Drahtrolle nur die Linie im Blau enthielt, ohne Spur der Linien im Violett, die H_1 und H_2 im Sonnenspectrum entsprechen; daſs dagegen bei Anwendung einer groſsen Batterie mit groſser Drahtrolle nur die letzteren ohne die ersteren erschienen. Durch Veränderung der Oberfläche der Batterien konnten alle Zwischenstufen

(1) Berl. Acad. Ber. 1876, 279. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **73**, 685; Phil. Mag. [5] **2**, 550. — (3) Phil. Mag. [2] **2**, 387. — (4) Compt. rend. **82**, 168; Chem. News **33**, 35; Phil. Mag. [5] **1**, 176; Am. Chemist **6**, 299. — (5) Jahresber. f. 1875, 206. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 352; ausführlicher Compt. rend. **82**, 660; Chem. News **33**, 166; Pogg. Ann. **158**, 327; N. Arch. ph. nat. **55**, 440; Ann. chim. phys. [5] **7**, 569.

erhalten werden. Diefs Verhalten ist so ähnlich dem eines sich dissociirenden Calciumsalzes (z. B. des Chlorids), dafs man sich wohl die Frage vorlegen kann, ob nicht das Calcium aus zwei Subelementen gebildet sei. Ch. St. Claire Deville (1) meint, das eigenthümliche Verhalten des Calciums in seinen natürlichen Verbindungen könne der Lockyer'schen Vermuthung wohl als Stütze dienen. Lecoq de Boisbaudran (2) dagegen, der die veränderliche relative Intensität der Spectrallinien an verschiedenen Körpern schon früher (3) bemerkt hat, kann darin keinen zwingenden Beweis für eine Spaltung in Submoleküle oder gar neue Elemente erblicken.

W. A. Ross (4) glaubt beweisen zu können, dafs die *D-Linien* des Sonnenspectrums von Wasser und nicht von Natrium herrührten.

E. Becquerel (5) lehrt das *ultrarothe Spectrum* durch Phosphorescenz sichtbar zu machen.

W. Wernicke (6) hat die *Constanten der Lichtabsorption in metallischem Silber* nach schon früher erwähnter Methode (7) bestimmt. Die ausführlich mitgetheilten Versuchsresultate zeigen, dafs in dünnen polirten Silberschichten das Licht von mittlerer Brechbarkeit schon auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität geschwächt wird, wenn es einen Weg von nur $^1/_{80000}$ mm im Inneren zurückgelegt hat. Die Absorption ist für die verschiedenen Farben nahezu gleich grofs. Die blaue Farbe des durch Silber hindurchgegangenen Lichtes rührt also davon her, dafs die rothen und gelben Strahlen stärker reflectirt werden.

J. Wunder (8) lehrt die *Absorptionsspectren verschiedener Ultramarinsorten* kennen. Das Ultramarin wird mit einer klaren Lösung von Damarlack in Schieferöl oder Terpentinöl zerrieben,

(1) Compt. rend. **82**, 709. — (2) Compt. rend. **82**, 1264. — (3) Jahresber. f. 1871, 172. — (4) Chem. News **34**, 212, 226, 237. — (5) Compt. rend. **82**, 249; N. Arch. ph. nat. **57**, 306. — (6) Berl. Acad. Ber. 1876, 128; Pogg. Ann. Ergbd. **8**, 65. — (7) Jahresber. f. 1875, 119. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 295; Dingl. pol. J. **220**, 551; Bemerkung dazu von R. Hoffmann, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 494.

auf Glas aufgetragen und nach dem Trocknen vor den Spalt des gegen die Sonne gerichteten Spectroskops gebracht. Thonerdereiches blaues Ultramarin absorbirt den orangefarbenen und gelben Spectralbezirk vollständig. Das Roth zwischen *A* und *a* bleibt meist erhalten. Kieselerdereiches blaues Ultramarin absorbirt Roth vollständiger, Orange und Gelb etwas minder vollständig als jenes. Das Absorptionsspectrum des grünen Ultramarins endigt mit Dunkelblau und zeigt im Orange und Gelb schwache Absorption; dasjenige des violetten Ultramarins endigt zwischen *G* und *H* und zeigt völlige Absorption des Grün.

John Conroy (1) hat die *Absorptionsspectren des Jods* im festen, geschmolzenen und gelösten Zustand beschrieben und abgebildet. In beiden ersteren Zuständen sind die Spectren fast identisch und bestehen nur aus dem rothen Theil bis kurz vor *D*, von wo ab im geschmolzenen Jod sehr rasch, im festen langsamer zunehmende Absorption eintritt. Die Lösungen theilen sich, wie schon Schultz-Sellack (2) bemerkt, in rothbraune und violette. Zu ersteren gehören die Lösungen in Alkohol, Aether, Bromäthyl, Holländerflüssigkeit, Benzol, Glycerin, wässeriger Jodkaliumlösung, Salzsäure u. s. w. Sie absorbiren das violette Ende bis etwa zur Mitte zwischen *D* und *E*. Zu letzteren gehören die Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Vierfach- und Einfach-Chlorkohlenstoff, Chloroform, Dreifach-Chlorphosphor, Zinntetrachlorid und heifsem concentrirtem Schwefelwasserstoff. Diese Lösungen absorbiren stark die Strahlen von mittlerer Brechbarkeit und ihr Spectrum gleicht dem des Joddampfes (3). In dünner Schicht oder geringerer Concentration erscheinen sie roth, in dickerer violett, weil die violetten Strahlen noch durchgelassen werden, nachdem das rothe Ende schon absorbirt ist. Dieser Dichroïsmus ist schon von Andrews (4) bemerkt worden.

H. E. Roscoe und T. E. Thorpe (5) haben die *Absorp-*

(1) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 46. — (2) Jahresber. f. 1870, 250. — (3) Jahresber. f. 1870, 174. — (4) Jahresber. f. 1871, 172. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 4; Phil. Mag. [5] **3**, 467.

tionsspectra von Bromdampf und Einfach-Chlorjoddampf verglichen, deren Molekulargewicht und Farbe fast identisch sind. Obwohl beide Spectren eine große Zahl mehr oder weniger genau coïncidirender Linien haben, sind sie doch als Ganzes nicht identisch, weder in ihrem Verhalten bei verschiedenen Temperaturen, noch in verschieden dicken Schichten.

J. E. H. Gordon (1) hat die Versuche Kerr's (2) über *die neue Beziehung zwischen Elektricität und Licht* wiederholt, dabei aber keine Resultate erhalten.

Pocklington (3) hat die Darlegung der *praktischen Anwendungen des polarisirten Lichtes* fortgesetzt (4).

Stierlin (5) empfiehlt die beim Sublimiren aus molybdänphosphors. Ammoniak entstehenden weißen perlmutterglänzenden Schüppchen und Täfelchen von *Molybdänsäure als schönes Präparat für das Polarisationsmikroskop* wegen ihres Farbenreichthums.

John Conroy (6) hat die *Polarisation des Lichts durch Jodkrystalle* untersucht. Er fand dieselben doppelbrechend und in Folge ungleicher Absorption dichroïtisch, dunkelroth und bräunlichgelb. In den rhombischen Plättchen liegt die optische Hauptaxe parallel der langen Axe der Plättchen. Der Strahl, welcher parallel dieser Axe polarisirt ist, erleidet geringere Absorption, als der senkrecht dazu polarisirte. Das reflectirte Licht ist zum Theil senkrecht zum durchgegangenen polarisirt, der andere Theil ist parallel der Einfallsebene polarisirt. Ist das einfallende Licht parallel zur Einfallsebene polarisirt und der Einfallswinkel etwa = 72°, so ist das reflectirte Licht glänzend blau, complementär zum durchgegangenen.

W. Baily (7) bespricht die *optischen Erscheinungen von Stärkekörnern* unter dem Polarisationsapparat. Sie beweisen eine Doppelbrechung der Stärke und gestatten gewisse Schlüsse

(1) Phil. Mag. [5] **2**, 203. — (2) Jahresber. f. 1875, 120. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 602, 662, 741, 762, 842, 902. — (4) Jahresber. f. 1875, 129. — (5) J. pr. Chem. [2] **14**, 464. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 51. — (7) Phil. Mag. [5] **2**, 123.

bezüglich der inneren Structur der Körner, die indessen nicht neu sind (1).

L. Sohncke (2) hat theoretisch und experimentell nachgewiesen, dafs man die *Drehung der Polarisationsebene des Lichtes* im Quarz und ähnlichen Krystallen nachahmen kann durch Sätze von je drei Glimmerplättchen von sehr geringer Dicke und um je 120° gedrehter Lage der optischen Axenebene. Sohncke bringt diese Erscheinung in Verbindung mit gewissen Resultaten über die mögliche innere Constitution der Körper, die Er in Seiner Abhandlung über regelmäfsige Punktsysteme (3) niedergelegt hat. Auf die experimentelle Uebereinstimmung der Erscheinungen an gedrehten Glimmerplättchen mit denen am Quarz hat schon Reusch (4) aufmerksam gemacht.

J. L. Soret und E. Sarazin (5) haben Ihrer Arbeit über die *Drehung der Polarisationsebene im Quarz* (6) für die verschiedenen Fraunhofer'schen Linien noch weitere Ausdehnung bis zur Linie R im Ultraviolett gegeben.

Berthelot (7) findet das *specifische Drehungsvermögen des Styrolens* für gelbes Licht in zwei Proben $[\alpha]_D = -3{\cdot}1^0$ und $-3{\cdot}4^0$.

C. Hintze (8) fand die aus dem ätherischen Oel des Maticostrauches bei einer Temperatur von einigen Graden unter 0 anschiefsenden *Krystalle des Matico-Stearoptens circularpolarisirend*. Dieselben erreichen bis zu 2 cm Länge und 5 mm Dicke und ihr Schmelzpunkt liegt bei 103° C. Sie gehören der trapezoëdrisch-tetartoëdrischen Abtheilung des hexagonalen Systems an, mit dem Axenverhältnifs von $a : c = 1 : 0{\cdot}31605$. Die Doppelbrechung ist schwach und negativ. Die Brechungsexponenten

(1) Siehe z. B. in Nägeli und Schwendener, das Mikroskop, S. 351 und 534. — (2) Mathematische Annalen **9**, 504 theoretisch und Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **8**, 16 experimentell. — (3) Jahresber. f. 1875, 1. — (4) Berl. Acad. Ber. 1869, 530; Pogg. Ann. **138**, 628. — (5) Compt. rend. **82**, 818; Phil. Mag. [5] **2**, 475. — (6) Jahresber. f. 1875, 180. — (7) Compt. rend. **82**, 441. — (8) Pogg. Ann. **157**, 127.

für die Lithiumlinie,	außerord. Strahl	= 1·5404,	ord. Strahl	= 1·5415
Natriumlinie,	„ „	= 1·5436,	„ „	= 1·5447
Thalliumlinie,	„ „	= 1·5476,	„ „	= 1·5488.

Die Drehung der Polarisationsebene eines parallel der Hauptaxe durch eine Platte von 1 mm Dicke gehenden Lichtstrahls ist für die Li-Linie = 1°41′, die Na-Linie 2°4′, die Th-Linie 2°28′. In concentrirter Lösung ergab sich keine entschiedene Drehung.

A. Müntz und E. Aubin (1) haben gezeigt, daſs nicht nur der Borax (2), sondern die Metallsalze im Allgemeinen und die Salze der Alkalien und Erdmetalle insbesondere den *Mannit* rechtsdrehend machen, während ihn im Gegentheil Zusatz von Alkalien linksdrehend macht. Die Einwirkung dauert nur so lange wie die Anwesenheit des zugesetzten Körpers. Ist Alkali vorhanden und wird dieſs durch Säurezusatz neutralisirt, so wird die Lösung aus einer linksdrehenden in eine rechtsdrehende verwandelt. Mannite aus 5 verschiedenen Zuckerarten zeigten völlig gleiches Verhalten : 10 g in 100 cbcm wässeriger Lösung waren inactiv; enthielt die Lösung noch auſserdem 12·8 g Borax, so war die mittlere Ablenkung = + 22·3°. Eine Lösung, die in 100 cbcm 8 g Mannit und 8 g Natronhydrat enthielt, gab eine Ablenkung von im Mittel —3·4°. — Nitromannit, 3 g in 100 cbcm absolutem Alkohol gelöst, gab die Ablenkung + 12·4°.

A. Schnacke (3) empfiehlt das billige Wasserlein'sche *Saccharimeter* als sehr zuverlässig.

B. Tollens (4) hat das *specifische Drehungsvermögen des Traubenzuckers* von verschiedener Herkunft, aber mit gröſster Sorgfalt gereinigt, bestimmt und ziemlich gut übereinstimmend für das Hydrat $[\alpha]_D = 48{\cdot}27^0$, für das Anhydrid $[\alpha]_D = 53{\cdot}10^0$ als wahrscheinlichste Werthe gefunden. Erstere Zahl stimmt ziemlich gut mit Hesse's (5), letztere mit Dubrunfaut's Werth (6) und Hoppe-Seyler's früherer Angabe (7). Für

(1) Compt. rend. 83, 1213. — (2) Jahresber. f. 1874, 166. — (3) Dingl. pol. J. 222, 462. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 487, 615, 1531. — (5) Jahresber. f. 1875, 132. — (6) Jahresber. f. 1847 und 1848, 792; f. 1849, 464. — (7) Jahresber. f. 1866, 665.

den über Schwefelsäure getrockneten Rohrzucker erhielt **T o l l e n s** $[\alpha]_D = 66{\cdot}53^0$, für den bei 100^0 getrockneten $66{\cdot}03^0$. Diese Zahlen stimmen mit denen der meisten Beobachter gut überein, nicht aber mit denen von de Luynes und Girard (1). — Die Untersuchung sehr verdünnter Lösungen ist, als zu hohen Fehlern ausgesetzt, unterlassen worden. Bei höheren Concentrationen ergab sich für das Hydrat die Formel :

$$[\alpha]_D = 47{\cdot}925 + 0{\cdot}01558\ p + 0{\cdot}0003883\ p^2,$$

worin p die in 100 g Lösung enthaltene Zuckermenge bezeichnet.

L. Calderon (2) hat das *Drehungsvermögen des Zuckers* in 2 verschieden concentrirten Lösungen nach der Methode für die Uebergangsfarbe und mittelst des Jellet-Cornu'schen Apparates für Natriumlicht bestimmt. Er fand $[\alpha]_j = 73^0 12'$, $[\alpha]_D = 67^0 9'$.

A. Müntz (3) hat den *Einfluſs gewisser Salze, sowie des Kalks auf saccharimetrische Bestimmungen* untersucht. Er fand, daſs fast alle Salze der Alkalien und alkalischen Erden zur Zuckerlösung zugesetzt deren Drehungsvermögen vermindern, die meisten allerdings nur in sehr groſser Menge. Chlornatrium, kohlens. und schwefels. Natron dagegen beeinflussen das Drehungsvermögen stärker und zwar in Concentrationen von 5, 10 und 20 g Zucker auf 100 cbcm Lösung ganz gleichmäſsig. Chlornatrium z. B. drückt beim Zusatz bis zu 25 g in 100 cbcm Lösung $[\alpha]_D$ von 67^0 gleichförmig herab bis auf $62{\cdot}8^0$, kohlens. Natron bei 20 g bis auf $58{\cdot}5^0$. Borax hingegen wirkt stärker auf verdünntere Lösungen, als auf concentrirtere. In einer 10 procentigen wird durch 7·5 g Borax das Drehungsvermögen auf 60·5 herabgedrückt. Neutrales essigs. Blei verhält sich dagegen völlig indifferent, selbst bei Auflösung von 25 g in 100 cbcm der Lösung. Zusatz von Kalk, der allerdings chemisch einwirkt, hat ebenfalls Verminderung zur Folge; in der 10 procentigen

(1) Jahresber. f. 1875, 131. — (2) Compt. rend. **83**, 393. — (3) Compt. rend. **83**, 1334.

Zuckerlösung giebt der Zusatz von 3·274 g = 1 Aeq. Kalk $[\alpha]_D = 54·8^0$.

P. Champion und H. Pellet (1) haben den *Einfluſs des Asparagins im Zuckersaft auf die saccharimetrische Bestimmung* untersucht und eine Bestimmungsmethode angegeben. Sie fanden für Asparagin in wässeriger Lösung mittelst des Laurent-schen Instruments (2) das Drehungsvermögen für gelbes Licht = $-6^0 14'$, in 10 Volumprocente Ammoniak haltender Lösung aber = $-10^0 41'$, in 10 Proc. Salzsäure enthaltender jedoch = $+37^0 27'$. Essigsäure zerstört die Rotationskraft des Asparagins, wenn es in genügender Menge, d. h. 10 Vol.-Proc., zugesetzt wird; hierauf begründet sich die Bestimmungsmethode.

J. C. Draper (3) fand die *Aenderung des specifischen Drehungsvermögens durch die Temperatur* beim reinen *Chinin*, 1 g in 50 cbcm 97 volumprocentigem Alkohol gelöst, folgendermaſsen. Bei 25° war $[\alpha]_D = -154·30^0$, bei $47^0 = -141·93^0$. Eine Lösung von 1 g ungetrocknetem Chinin in demselben Alkohol gab gelöst in 50 cbcm $[\alpha]_D = -137·50^0$, in 100 cbcm = $-118·64$, in 200 cbcm = $-115·45$ bei 35 bis 36° C. Das Monosulfat (1 g reines Chinin auf 50 cbcm Lösung) gab mit steigender Temperatur eine Abnahme des Rotationsvermögens um 0·650° auf 1° C. und bei 32° C. und den Concentrationen von 1 g auf 50, 100 und 200 cbcm Lösung die Zahlen : $-250·70$, $-235·45$, $-234·54^0$.

O. Hesse (4) hat im Anschluſs an Seine vorjährige Arbeit (5) Studien über das *Drehungsvermögen der wichtigeren Chinaalkaloïde* veröffentlicht. Zur Bestimmung des Einflusses der Temperatur wurden 2 Reihen von Versuchen bei 2° und 15° C. gemacht, welche nachfolgende Resultate für das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ ergaben (der angewandte Alkohol war 97-volumprocentig; W heiſst Wasser) :

(1) Compt. rend. **82**, 819; Dingl. pol. J. **221**, 349. — (2) Jahresber. f. 1874, 166. — (3) Sill. Am. J. [3] **11**, 42. — (4) Ann. Chem. **182**, 128; N. Rep. Pharm. **25**, 577. — (5) Jahresber. f. 1875, 136.

Substanz	Lösungsmittel	p	$t' = 2^0$	$t'' = 15^0$
Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3 H_2O$	Alkohol	2	—147·50	—143·88
Cinchonidin	„	2	—109·50	—106·89
„	„	5	—108·20	—106·06
Conchinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$	„	2	+236·00	+230·75
Cinchonin	„	0·7	+230·52	+226·18
Chininchlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + 2H_2O$	Wasser	2	—138·25	—138·68
Cinchonidinchlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + H_2O$	„	2	—103·86	—103·82
Chininchlorhydrat	W+2HCl	2	—229·32	- 225·04
Cinchonidinchlorhydrat	„	2	—154·50	—151·25
Cinchoninchlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + 2H_2O$	„	2	+210·68	+210·26
Conchininchlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl + H_2O$	W+4HCl	2	+185·75	+186·00
Chininbisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 7H_2O$	Wasser	2	—171·59	—164·28
„	„	4	—168·37	—168·61
„	„	5	—167·20	—168·30
„	W+2SO₃	2	—172·04	—170·12
Conchininbisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_4H_2 + 5H_2O$	Wasser	2	+218·18	+210·40

Der folgende Abschnitt dieser Studien ist einer Vergleichung von Hesse's gröſstentheils schon mitgetheilten Resultaten mit denen von Oudemans (1) gewidmet. Die Differenzen sind zum Theil der Verschiedenheit der Lösungsmittel zuzuschreiben. Es wird gezeigt, daſs das Drehungsvermögen der vier wichtigeren Chinaalkaloïde fast durchgehends in dem Verhältniſs abnimmt, wie die Gewichtsmenge der activen Substanz zunimmt, bis zur Grenze von 8·5 g auf 100 cbcm Lösung. Wenn diese Alkaloïde zu 2, 3 oder mehreren in einer Lösung enthalten sind, so wird die Intensität der Drehung durch die Gesammtmasse dieser Substanzen bestimmt. Daraus ergiebt sich die Möglichkeit, die relative Menge derselben in einer Mischung zu bestimmen, wenn man nur die Concentration, d. h. die Anzahl von Grammen activer Substanz in 100 cbcm Lösung kennt. Man hat nur im Ansatz der Gleichung für jedes Alkaloïd das für diese Concentration gültige Drehungsvermögen in Rechnung zu bringen. — Durch Vergleichung von reinen neutralen Chininsulfaten aus verschiedenen Fabriken kommt Hesse zu dem Resultat, daſs ein gutes

(1) Jahresber. f. 1875, 140.

Präparat in der Concentration $p = 2$ unter Zusatz von 4 Mol. HCl ein Drehungsvermögen von wenigstens —235·5° zeigen müsse. Die Vergleichung von Conchininsulfat, wie es in der Fabrik von Friedr. Jobst unter des Verfassers Leitung dargestellt wurde, mit englischem Chinidinsulfat gab folgende Resultate. Conchininsulfat mit 4 Mol. HCl bei $p = 2$ (wasserfrei) $[\alpha]_D = + 286·36$; englisches Chinidinsulfat unter denselben Verhältnissen + 263·85. Conchininsulfat, im Jahre 1875 dargestellt, mit 5 Mol. SO_3 und bei $p = 2$ gab + 281·75, ein neueres Präparat 279·75°; englisches Chinidinsulfat unter gleichen Umständen = 247·5°. Hesse macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs Chinin und Conchinin beim Uebergang aus neutraler in saure Lösung (mit 3 HCl) ihr Drehungsvermögen um nahezu gleichviel (113·5° bez. 97·9°) ändern, während Cinchonidin und Cinchonin es bei demselben Uebergang um 57·3 bez. 57·6, also um die Hälfte ändern. Da die ersteren beiden Stoffe dieselbe Atomgruppe $C_{20}H_{24}N_2$ wie die letzteren, dagegen aber 2 Sauerstoffatome enthalten, während letztere nur 1 haben, so ist Hesse geneigt, in dem Sauerstoff das wirksame Element zu erkennen.

H. Landolt (1) hat durch eine Reihe von Versuchen festzustellen gesucht, *welche Aenderung die ursprüngliche specifische Drehung activer Körper durch steigenden Zusatz verschiedener Lösungsmittel erleidet.* In folgenden Angaben bezieht sich die Drehung immer auf den Strahl D, und q bedeutet die Menge inactiven Lösungsmittels in 100 Gewichtstheilen Lösung.

I. Rechtsdrehendes französisches Terpentinöl vom Siedepunkt 160 bis 162°, spec. Gew. bei 20° : $s = 0·86290$. Unverdünnt $[\alpha]_D = 37·010°$; vermischt mit zwischen $q = 10$ u. 90

1) Alkohol vom spec. Gew. 0·7957 : $[\alpha]_D = 36·974 + 0·0048164\,q + 0·00013310\,q^2$.

2) Benzol (krystallisirbares) $s = 0·88029$: $[\alpha]_D = 36·970 + 0·021531\,q + 0·000066727\,q^2$.

3) Essigsäure v. 99·9 Proc. $s = 1·0502$: $[\alpha]_D = 36·894 + 0·024553\,q + 0·00013689\,q^2$.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 901, 914.

II. Rechtsdrehendes amerikanisches Terpentinöl $s = 0.91083$; im reinen Zustand $[\alpha]_D = 14.147^0$; mit Alkohol in den Verhältnissen von $q = 27$, 52 und 78 vermischt war :

$$[\alpha]_D = 14.178 + 0.011782\ q.$$

III. Nicotin, linksdrehend, aus käuflichem Nicotin durch Destillation im Wasserstoffstrom dargestellt; farblos; Siedep. 246·6° bis 246·8°; $s = 1.01101$; bei 20° : $[\alpha]_D = 161.55$; vermischt mit :

1) Alkohol $q = 10$ bis 85 : $[\alpha]_D = 160.83 - 0.22236\ q.$

2) Wasser $q = 10$ bis 91 : $[\alpha]_D = 115.019 - 1.70607\ q + \sqrt{2140.8 - 108.867\ q + 2.5572\ q^2}.$

Bei zunehmender Verdünnung mit Wasser nimmt also das spec. Drehungsvermögen erst sehr rasch, dann immer langsamer ab.

IV. Weins. Aethyl, rechtsdrehend, $s = 1.1989$; $[\alpha]_D = 8.306^0$; gemischt mit :

1) Alkohol, $s = 0.7962$, $q = 22, 64, 78$: $[\alpha]_D = 8.409 + 0.018667\ q.$

2) Holzgeist, $s = 0.80915$, $q = 28$ bis 85 : $[\alpha]_D = 8.418 + 0.062466\ q - 0.00034786\ q^2.$

3) Wasser, $q = 30, 60, 86$: $[\alpha]_D = 8.090 + 0.20032\ q.$

V. Campher, durch Sublimation gereinigt, zeigte nach dem Schmelzen den Erstarrungspunkt 175° und den Siedepunkt 204°, gelöst in :

Essigsäure,	$q = 35, 60, 84$: $[\alpha]_D =$	$55.49 - 0.13728\ q.$
Essigäther,	$q = 46, 65, 85$	$55.15 - 0.04888\ q.$
Monochloressigäther,	$q = 46, 69, 86$	$55.70 - 0.06685\ q.$
Benzol,	$q = 37, 50, 76$	$55.21 - 0.1680\ q.$
Dimethylanilin,	$q = 43, 64, 85$	$55.78 - 0.1491\ q.$
Holzgeist,	$q = 51, 70, 89$	$56.15 - 0.1749\ q + 0.0006617\ q^2.$
Alkohol,	$q = 45$ bis 90	$54.38 - 0.1614\ q + 0.0003690\ q^2.$

H. Becquerel (1) hat Seine Arbeit über die *magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in diamagnetischen Körpern* (2) über eine grofse Zahl von Stoffen ausgedehnt und

(1) Compt. rend. **92**, 308. — (2) Jahresber. f. 1875, 146.

dabei gefunden, dafs die Gröfse der magnetischen Drehung für einen Strahl von bestimmter Wellenlänge, dividirt durch das Product $n^2 (n^2 - 1)$, worin n seinen Brechungsquotienten bedeutet, für die verschiedenen untersuchten Körper wenig variirt, für eine und dieselbe chemische Familie von Körpern sogar sehr angenähert constant ist. — Die nach entgegengesetzter Richtung stattfindende Drehung in stark magnetischen Körpern, wie Eisensalzlösungen, hängt dagegen auch vom Grade der Verdünnung, d. h. vom gegenseitigen Abstand der activen Moleküle ab. — In stark zerstreuenden Körpern, wie Schwefelkohlenstoff und Einfach-Schwefelphosphor, ist die Gröfse der Drehung ungefähr umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge.

J. Waterhouse (1) hat umgekehrte *Photographieen der äufsersten rothen und ultrarothen Strahlen des Sonnenspectrums* erhalten, indem Er trockene, mit Anilinblau schwach gefärbte Bromsilbercollodiumplatten vor der Exposition im Spectralapparat einen Augenblick dem diffusen Tageslicht aussetzte. — Auch die blauen und violetten Strahlen zwischen *F* und *H* fand Er bei gefärbten und ungefärbten Bromsilberplatten nach zu langer Exponirung oft umgekehrt.

Derselbe (2) fand *mit Eosin gefärbte Bromsilberplatten* im Grün und Gelb am empfindlichsten, was mit Vogel's Theorie (3) im Einklang steht; denn das in Wasser oder Alkohol gelöste Pigment ist hell orangeroth und fluorescirt grünlichgelb. Das Absorptionsspectrum der schwachen wässerigen Lösung zeigt Verdunkelung von unterhalb *E* bis über *F*. Bei Bromjodsilberplatten war nur eine schwächere Vermehrung der Wirkung im Grün und Gelb vorhanden. Zum Photographiren farbiger Gegenstände zeigten sich so gefärbte Platten wegen sehr verlangsamter Wirkung wenig geeignet.

H. C. Vogel und O. Lohse (4) haben nach dem Vorgang des Capt. Abney Emulsionstrockenplatten, hergestellt mittelst

(1) Lond. R. Soc. Proc. **24**, 186. — (2) Pogg. Ann. **159**, 616 aus d. Proc. of the Asiatic society of Bengal; Am. Chemist **6**, 461. — (3) Jahresber. f. 1873, 165. — (4) Pogg. Ann. **159**, 297.

Harzen, Balsamen und anderen Kohlenwasserstoffen, sehr geeignet gefunden, um erhöhte Empfindlichkeit für alle Theile des sichtbaren Spectrums bis zum äufsersten Roth hervorzurufen. Die umgekehrte Photographie der ultrarothen Theile haben auch Sie, wie Waterhouse (1), erhalten, schreiben sie aber inneren Reflexen in den Prismen zu, denn bei Vorsetzung eines rothen Glases verschwindet diese Wirkung.

H. W. Vogel (2) theilt neue Beobachtungen über die *Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers* mit. Er fand, dafs Bromsilber [ebenso wie auch Jodsilber (3)] sehr verschiedene Lichtempfindlichkeit besitzt, je nachdem es mit einem Ueberschufs von Silbernitrat, oder von Bromkalium gefällt ist. Ersteres ist für sich weit empfindlicher als letzteres, wird jedoch durch Sensibilisatoren nicht höher sensibilisirt, während letzteres durch alle Sensibilisatoren eine beträchtlich erhöhte Empfindlichkeit erhält. Mit Naphtalinroth überzogene Platten (4), die mit Bromkaliumüberschufs bereitet waren, zeigten gar keine Wirkung im Gelb, in Höllensteinlösung gebadet und dann mit Naphtalinlösung überzogen hatten sie sofort die Gelbempfindlichkeit. Gleiches Verhalten zeigt Cyanin. Vogel unterscheidet daher zwischen optischen und chemischen Sensibilisatoren. Letztere wirken durch ihre Fähigkeit, Jod und Brom chemisch zu binden und dürfen die optische Absorption des Silberhaloïdsalzes nicht schwächen; erstere wirken nur bei Anwesenheit eines Jod oder Brom bindenden Körpers.

M. Carey Lea (5) bringt überzeugende Beweise herbei, dafs die *optische Absorptionsfähigkeit sensibilisirender Substanzen* sehr wenig mit ihrer Eigenschaft, das Bromsilber für die Strahlen niederer Brechbarkeit empfindlich zu machen, zu thun hat. Von 14 untersuchten rothen Farbstoffen machte nur Corallin im Grün empfindlich, was aber nicht einmal von seiner Fähigkeit, die grünen Strahlen zu absorbiren, herrühren kann, denn es macht

(1) Siehe S. 155. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 667. — (3) Jahresber. f. 1865, 280. — (4) Jahresber. f. 1873, 165; f. 1875, 148. — (5) Sill. Am. J. [3] **11**, 459; **12**, 48.

für die rothen Strahlen, die es durchläfst, noch empfindlicher; aufserdem läfst sich durch etwas Essig- oder Gallussäure das Corallin entfärben, d. h. gelb machen, ohne dafs es die sensibilisirende Wirkung verliert. Folgende mehr oder weniger farblosen und grüne Strahlen nicht absorbirenden Stoffe erhöhen die Grünempfindlichkeit des Bromsilbers : arsenigs. Kali, arsenigs. Silberoxyd, Salicin, Codeïn, essigs. Morphin, Capsicumtinctur, valerians. Ammoniak, Coffeïn?. Viele Alkaloïde vermindern die Grünempfindlichkeit. — Chlorophyll ist der einzige Körper, der sich ungefähr so verhält, wie es das Vogel'sche Gesetz (1) verlangen würde.

E. Marchand (2) hat Seine Untersuchungen über die *chemische Wirkung des Sonnenlichtes* (3) in erweitertem Umfange veröffentlicht. Eine wichtige Ergänzung der früheren Mittheilungen besteht in der Untersuchung der Wirkung verschiedener Theile des durch ein Flintglasprisma erzeugten Sonnenspectrums auf die Versuchsflüssigkeit. Danach liegt das Maximum zwischen *F* und *G* und die Wirkung nimmt nach dem rothen Ende zu viel langsamer ab, als nach dem violetten hin.

N. Egoroff (4) beschreibt ein *elektrochemisches Differential-Aktinometer*, auf der Benutzung von E. Becquerel's Aktinometer (5) beruhend, womit Er die Absorptionscoëfficienten ultravioletter Strahlen in durchsichtigen Medien bestimmen will.

(1) Jahresber. f. 1873, 165. — (2) Monit. scientif. [3] **6**, 979 berichtet R. Radau ausführlich über die von der Société nationale havraise d'études diverses publicirte Originalarbeit. — (3) Jahresber. f. 1873, 162. — (4) Compt. rend. **82**, 1435. — (5) Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets **2**, 130.

Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche.

F. Kefsler (1) hat die zur *objectiven Darstellung des Sonnenspectrums* gebräuchliche Einrichtung, das aus dem Spalt eines Heliostaten oder einer elektrischen Lampe austretende Lichtband durch mehrere Prismen zu zerstreuen und als Spectrum durch eine Linse auf eine weifse Fläche zu projiciren, dahin abgeändert, dafs Er die Linse durch einen Hohlspiegel ersetzt und mittelst dieses die Strahlen ein zweites Mal in umgekehrter Richtung durch das Prismensystem auf die Fläche, in welcher sich der Spalt befindet, zurücksendet. Man erspart auf diese Weise die Hälfte der Prismen oder erzielt den doppelten Effect. In einer in $^1/_{16}$ natürlicher Gröfse gegebenen Zeichnung erläutert Er die von Ihm vorläufig für 1 Prisma für das Sonnenspectrum getroffene Vorrichtung.

H. Landolt (2) empfiehlt und beschreibt die Anwendung der Duboscq'schen Laterne als *Projectionsapparat* in chemischen Vorlesungen, wobei Vorgänge, wie Entwickelung von gefärbten Dämpfen, Gasverdichtungen, galvanische Zersetzungen,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 577. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1849.

Sublimationen, Krystallisationen u. s. w., mit einer überraschenden Deutlichkeit einem gröfseren Auditorium sichtbar gemacht werden können.

Um eine Vorstellung von der *aufserordentlichen Theilbarkeit der Materie, ausgedrückt in Mafs und Gewicht*, zu erhalten, benutzt J. Annaheim (1) das starke Färbevermögen von Fuchsin und Cyanin. Löst man 0·0007 g Fuchsin ($C_{20}H_{19}N_3HCl$) in Weingeist auf und verdünnt auf 1 l, so enthält jeder Cubikcentimeter 0·0000007 g Farbstoff. 1 Tropfen = $^1/_{35}$ cbcm einer solchen Lösung läfst auf einer weifsen Unterlage noch mit Sicherheit eine Rothfärbung erkennen, woraus sich ergiebt, dafs man mit blofsem Auge noch 0·00000002 g Fuchsin wahrnehmen kann. Nimmt man nun an, es sei in einem solchen Tropfen mindestens 1 Molekül Farbstoff enthalten, so berechnet sich daraus das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff zu der erstaunlich kleinen Gröfse von 0·000000000059 g, nämlich 0·00000002 : 337·5 (Molekulargewicht des Fuchsins). Derselbe Versuch läfst sich auch mit Cyanin ($C_{28}H_{35}N_2J$ = 526) ausführen. Wird 1 mg in 1 l gelöst, so ist in jedem Tropfen noch die Menge von 0·0000000285 g wahrnehmbar, woraus sich das absolute Gewicht des Wasserstoffatoms = 0·000000000054 g berechnet. Es ergiebt sich daraus, dafs im Maximum das absolute Gewicht eines Atoms Wasserstoff nicht gröfser sein kann als 0·00000000005 g.

Fried. C. G. Müller (2) bestimmt das *specifische Gewicht der Gase* auf folgende einfache, besonders zu Vorlesungen geeignete Weise. Um das Gewicht eines bestimmten Luftvolumens zu ermitteln, wird ein Halbliterkolben mit einem gut schliefsenden Kautschukstöpsel versehen, durch dessen Bohrung ein in eine lange Spitze ausgezogenes Glasröhrchen geht und in demselben etwas Wasser so lange zum Sieden erhitzt, bis alle Luft ausgetrieben ist, und dann die Spitze zugeschmolzen. Nun wird

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1151. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1626.

der Kolben abgekühlt und auf einer Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird jetzt die Spitze abgebrochen und das Gleichgewicht wieder hergestellt, so entspricht die Gewichtszunahme der eingetretenen Luft. Um eine Temperaturcorrection zu vermeiden, kann man mit Eis auf 0° abkühlen, wobei dann auch die Tension des Wasserdampfes vernachlässigt werden darf. Noch genauer wird der Versuch, wenn man den Kolben zu ein Viertel mit verdünnter Schwefelsäure anfüllt, den Hals desselben in eine Spitze auszieht, und kocht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Man erhält so, da Schwefelsäure keine Tension besitzt, ein vollkommenes Vacuum. Nachdem so das Gewicht der Luft bekannt, bestimmt man des spec. Gew. der übrigen Gase einfach in der Weise, dafs man eine Literflasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Kork versehen ist, durch welchen ein Glasrohr eben hindurchtritt, während ein anderes bis auf den Boden der Flasche geht, zuerst mit Luft gefüllt, tarirt und dann aus einem Gasometer etwa 2 l der zu bestimmenden Gase durch die kurze Röhre hindurchleitet. Aus der Gewichtsdifferenz lassen sich dann die spec. Gew. leicht berechnen.

Derselbe (1) hat auch einen Apparat angegeben, welcher *die Synthese des Wassers demonstrirt* und die quantitativen Verhältnisse zu ermitteln erlaubt.

Nach M. Rosenfeld (2) läfst sich die Explosion bei der Entzündung von *Knallgas* auf höchst einfache und ganz gefahrlose Weise zeigen, wenn man durch eine Kugelpipette, deren Rohr einen Durchmesser von etwa 8 mm besitzt, deren Spitze von der Kugel mit einem Durchmesser von 3 cm etwa 5 cm entfernt ist und deren anderer Arm 15 cm lang ist, Wasserstoff streichen läfst. Ist die Luft verdrängt, so wird das aus der Spitze der Pipette austretende Gas entzündet, sodann die Pipette mit der Spitze nach oben vertical emporgehalten. Der Wasserstoff brennt einige Secunden ruhig ab, im Moment des Verlöschens aber erfolgt die Entzündung des in der Kugel sich

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1627. — (2) Pogg. Ann. 157, 494.

bildenden Knallgases mit einer ziemlich heftigen Detonation. Führt man das Experiment im Dunkeln aus, so sieht man im Moment der Explosion die Pipette eine Lichterscheinung durchzucken, welche über beide Oeffnungen herausragend in Büscheln endigt. In ähnlicher Weise läfst sich auch die Pipette dazu benutzen, um die Entzündung von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Sauerstoff zu zeigen. — Derselbe (1) hat diesen Versuch auch auf ein Gemenge von *Chlor und Wasserstoff* ausgedehnt. Man verwendet hierzu eine Kugelröhre, deren beide Schenkel gleich lang sind, füllt dieselbe, nachdem das eine Ende mit einem Lackpfropfen verschlossen, mit einer gesättigten Kochsalzlösung ganz an und leitet im zerstreuten Tageslicht zur Hälfte Chlor, zur Hälfte Wasserstoff hinein. Man verschliefst nun mit dem Daumen die Oeffnung, befördert durch Schwenken die innige Mengung beider Gase und bringt nach etwa einer Minute die Gase zur Explosion, indem man die Pipette vertical, das mit dem Daumen verschlossene weitere Ende nach oben hält, den Finger entfernt und nun rasch in Sonnen- oder Magnesiumlicht bringt. Auch hier erfolgt die Explosion, ohne dafs die Pipette Schaden erleidet.

R. Blindow (2) führt die *Verbrennung des Diamanten als Vorlesungsversuch* in der Weise aus, dafs Er den Diamant auf ein kleines Stückchen Magnesiumband und dieses auf einen Porcellanscherben legt und mit ihm in eine Verbrennungsröhre einschiebt. Man verdrängt nun zunächst die Luft durch Sauerstoff und erhitzt die Stelle, wo der Diamant liegt, mit einem Bunsen'schen Brenner, bis das Magnesium zu verbrennen anfängt. Dieses entzündet den Diamanten, der bei mäfsigem Sauerstoffzutritt langsam verbrennt, während in vorgelegtem Kalkwasser ein Niederschlag entsteht. Blätteriger *Graphit* von Ceylon ebenso behandelt verbrennt nicht; eine Bestätigung der von G. Rose (3) beobachteten Thatsache, dafs blätteriger Graphit schwerer verbrennlich ist als Diamant.

(1) Pogg. Ann. **158**, 495. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 19. — (3) Jahresber. f. 1872, 216.

V. Meyer (1) beschreibt einen einfachen Vorlesungsversuch zur Demonstration der *Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze*, welcher die Anwendung eines Aspirators oder einer Saugpumpe unnöthig macht.

R. Böttger (2) füllt zum *Nachweis der gewaltsamen Ausdehnung des Wassers* bei niederer Temperatur ein Reagensglas ganz mit Wasser, verschliefst es mit einem Kautschukstöpsel, durch dessen Mitte eine 30 bis 40 cm lange, ca. 1 mm weite Glasröhre geht und bringt hierauf das Reagensglas in eine Kältemischung (am besten in ein Gemisch von Schnee und Weingeist, wodurch nicht selten eine Temperatur von —30° erreicht wird). Man sieht zuerst das Wasser in der engen Glasröhre sinken, bis es bei + 4° seine gröfste Dichtigkeit erreicht hat, dann aber sieht man bei weiterer Erniedrigung der Temperatur das Wasser in der Glasröhre mehr und mehr steigen, bis schliefslich durch das Gefrieren des Wassers das Reagensglas mit lautem Geräusch zerspringt.

Um die von Meusel (3) beobachtete *Farbenänderung gewisser Doppeljodide*, wie Quecksilberjodid-Silberjodid und Quecksilberjodid-Kupferjodür recht anschaulich zu machen, bedient Er sich kleiner, aus dünnem Weifsblech gefertigter Becher, deren Aufsenseite mit den Doppeljodiden unter Zuhülfenahme von etwas Damarfirnifs bestrichen worden ist. Werden die so vorbereiteten Becher mit heifsem Wasser gefüllt, so tritt die Farbenänderung ein, werden sie schnell entleert und mit kaltem Wasser gefüllt, so kommt blitzschnell wieder die ursprüngliche Farbe zum Vorschein.

H. Kämmerer (4) beschreibt einige zu Vorlesungsversuchen dienende, zweckmäfsig zusammengestellte *Apparate zur Entwicklung von Chlor, Ammoniak und Salzsäure.*

Derselbe (5) bedient sich zur *Erklärung der Vorgänge in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken* eines aus einem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1666. — (2) N. Rep. Pharm. 25, 625. — (3) Jahresber. f. 1870, 208. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1548. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1545.

System mehrfach tubulirter Glaskolben zusammengestellten Apparats, welcher die in den Bleikammern gleichzeitig sich vollziehenden Reactionen besser zur Anschauung bringt, als die bisher zu diesem Zweck empfohlenen, allzu einfachen Apparate.

Ein Apparat zu demselben Zwecke, der den Versuch noch instructiver der Fabrikationsmethode anpassen soll, ist auch von K. Heumann (1) angegeben worden.

G. Bruylants (2) bedient sich, um die *directe Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff*, sowie die Reaction, welche die entstandenen Dämpfe von salpetriger Säure und Untersalpetersäure mit Wasser geben, zu zeigen, einer gröfseren Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Oeffnung geht eine gerade Röhre A, deren in eine Spitze ausgezogenes Ende sich im Innern der Flasche befindet; durch die andere Oeffnung eine zweite Röhre B, deren eines Ende im rechten Winkel umgebogen ist, während das andere kurz umgebogen und ausgezogen den Boden der Flasche eben berührt. Man füllt nun die Flasche mit Wasser, wendet sie um, nachdem man die Röhre A bis an den Stopfen herausgezogen hat und läfst nun Stickoxyd eintreten, bis nur wenig Wasser mehr in der Flasche ist. Man schiebt nun dieselbe Röhre wieder tief in die Flasche hinein, taucht das andere Ende in ein Gefäfs mit Wasser und läfst nun durch B Sauerstoff eintreten. Der Apparat füllt sich mit rothen Dämpfen, welche sich in dem wenigen Wasser auflösen, wodurch ein relativ leerer Raum entsteht und das in dem äufsern Behälter befindliche Wasser stürmisch einzutreten veranlafst. Läfst man den Sauerstoff wiederholt Blase auf Blase eintreten, so kann man die Flasche vollständig mit Wasser füllen.

B. Tollens (3) läfst, um die *leichtere Angreifbarkeit des gewöhnlichen leichtflüssigen Natronglases dem schwer schmelzbaren Kaliglase gegenüber* zu demonstriren, Wasserdampf durch schräg

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1727. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 7. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1540.

nach unten gebogene Röhren beider Glassorten ausströmen. Fällt dabei ein Tropfen des in dem Ausströmungsrohre sich condensirenden Wassers auf rothes Lackmuspapier, so wird es beim Natronglas sofort intensiv blau, während bei Anwendung des resistenten Kaliglases die Farbe des Papiers nicht verändert wird.

Um die *Gegenwart von brennbarem Alkohol in Bier und Wein* zu zeigen, erhitzt Derselbe die betreffende Flüssigkeit in einem mit einem $1^1/_2$ m langen und 1 cm weiten Glasrohre versehenen Kolben zum Kochen. Die Dämpfe steigen in dem Glasrohr auf und erleiden eine Abkühlung, welche hauptsächlich das Wasser zum Zurückfliefsen in den Kolben bringt, während der Alkohol oben ausströmt und entzündet werden kann.

Zur *Demonstration des Nachziehens von Wasser durch verdunstende Flächen* bedient Er sich folgenden kleinen Apparats: In einem mit Wasser halb gefüllten Glascylinder steht ein Trichter mit einer zu beinahe 1 mm innerer Weite ausgezogenen Röhre, welche den Boden des Cylinders fast berührt. Der Trichter wird mit Wasser ganz gefüllt und mit Schweinsblase überbunden. Von der feuchten Blase verdunstet nun stets Wasser, welches von unten ersetzt wird. Um dieses Nachströmen sichtbar zu machen, wird in den Cylinder etwas mit Jod violett gefärbtes Chloroform gegossen, welches das untere Ende des Trichterhalses abschliefst. Man treibt nun durch Drücken auf die Blase einige Tropfen Wasser heraus, das durch Chloroform ersetzt wird, so dafs letzteres das Rohr bis zu einer gewissen Höhe anfüllt. Sobald nun Wasser an der Oberfläche verdunstet und sich aus dem im Trichter befindlichen ersetzt, steigt das Chloroform höher hinan.

P. Alexejeff (1) beschreibt nach einem Bericht von Wreden über die 5. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau einen *Apparat zur Demonstration der Bildung von Acetylen aus Methan*, ohne jedoch nähere Angaben zu machen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1606.

Allgemeines.

Berthelot (1) hat einige Versuche über die *Bildung und Zersetzung einfacher Verbindungen* durch den elektrischen Strom mitgetheilt. Die Menge des gebildeten *Ammoniaks* beträgt gegen 3 Hundertstel der normalen Mischung von Stickstoff und Wasserstoff; genau dieselbe Grenze wird umgekehrt bei der Zersetzung des Ammoniaks durch den Strom erreicht. *Stickoxydul* wird nach längerer Einwirkung in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Von *Stickoxyd* wird ein Theil in freien Stickstoff und Sauerstoff, ein anderer sehr beträchtlicher Theil in Stickoxydul und Sauerstoff zerlegt, so dafs es scheint, das Stickoxyd zerfalle überhaupt zunächst in Stickoxydul und Sauerstoff. — *Schwefelwasserstoff* giebt unter Abscheidung von Schwefel Wasserstoff und ein Wasserstoffpolysulfid. — *Selenwasserstoff* verhält sich in derselben Weise. — *Phosphorwasserstoff* zersetzt sich ziemlich glatt nach folgender Gleichung:



$$4\,PH_3 = 5\,H_2 + P_4H_2.$$

Das gasförmige Chlor und Brom, die Fluorüre des Bors und Siliciums erleiden keine Veränderung. — *Schweflige Säure* wird zu 1/10 des Gases in Schwefel (unlöslich in CS_2) und Sauerstoff zersetzt. — *Cyan* wird rasch in Paracyan umgewandelt. — *Kohlenoxyd* liefert das braune Kohlenstoffsuboxyd C_4O_3 (?). — *Sumpfgas, Aethylen* und *Aethan* geben wenig Acetylen, freien Wasserstoff und polymere harzige Producte.

Metalloïde.

A. R. Leeds (2) hat einige Beiträge zur Chemie des *Wasserstoffs* geliefert. Der reine Wasserstoff brennt mit kaum sichtbarer bläulicher Flamme. Wird er aber mittelst Zink und caustischer Kalilösung entwickelt, so zeigt er eine blaue Flamme,

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 101; vgl. S. 132. — (2) Am. Chemist **7**, 183.

welche Er einer Beimengung von Zinkwasserstoff zuschreibt. Durch Waschen mit Wasser oder noch besser mit Säuren kann er von dem letzteren befreit werden; in dem sauren Waschwasser läfst sich in der That durch Schwefelammonium eine geringe Spur Zink nachweisen. Auch in dem elektrolytisch niedergeschlagenen Zink konnte eine geringe Menge (einige Hundertel Proc.!) Wasserstoff nachgewiesen werden, welche entweder mechanisch eingeschlossen oder chemisch verbunden sein mufste. Derselbe hat ferner über Bildung und Eigenschaften des *Phosphorwasserstoffs* Angaben gemacht, die jedoch nichts wesentlich Neues enthalten und auf die daher nur verwiesen werden kann.

Derselbe (1) hat bei der Untersuchung des aus Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelten *Wasserstoffs* stets eine Spur Zink nachgewiesen, von welcher Er annimmt, dafs sie in der Form von *Zinkwasserstoff* enthalten sei und für dessen Existenz Er noch die stark blau gefärbte Flamme als besondern Beweisgrund anführt. Bei der Reinigung dieses Wasserstoffs durch Silbernitratlösung wurde eine Reduction desselben theils zu metallischem Silber, theils zu lichtcitronengelb gefärbten Krystallen von Silbernitrit nachgewiesen. Diese Reduction wird jedoch auch durch ganz reinen Wasserstoff herbeigeführt, denn wird der entwickelte Wasserstoff durch saure Eisenvitriollösung, conc. Schwefelsäure, über Kalihydrat und durch 20 Fufs lange, mit Silbernitratlösung, getränktem Bimsstein und Asbest gefüllte Röhren geleitet, so besitzt er noch die gleiche reducirende Eigenschaft, was nicht der Fall sein könnte, wenn dieselbe auf einer Verunreinigung mit Zinkwasserstoff beruhte. Die ausgefällten Mengen Silber sind fast genau proportional den Zeiten. So wurden aus je 20 cbcm Silberlösung, welche im Ganzen 6·4608 g neutrales Silbernitrat enthielten, ausgefällt:

in $5^1/_2$ Stunden	22 Stunden	21 Stunden
0·0754 g Ag	0·345 g Ag	0·2806 g Ag.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1456; N. Arch. ph. nat. 57, 334; Am. Chemist 7, 186.

Auch bei kürzeren Zeitintervallen findet jene Proportionalität annähernd statt. Um die Grenze der Fällbarkeit zu ermitteln, wurden die jedesmaligen Filtrate auf gleiche Art einem langsamen Wasserstoffstrom ausgesetzt, mit folgenden Resultaten :

in den ersten	2³/₄	Stunden	0·062	g	Ag	oder	0·0225	g	per	Stunde.
" " folgenden	36	"	0·4372	"	"	"	0·0122	"	"	"
" " "	18	"	0·114	"	"	"	0·0063	"	"	"
" " "	18	"	0·040	"	"	"	0·0022	"	"	"

Die Erscheinungen zu Anfang der Reduction unterscheiden sich bedeutend von den von Russell (1) beobachteten, indem beim Einleiten des Wasserstoffs schon nach wenigen Minuten eine äußerst zarte Färbung in der Flüssigkeit eintrat, welche nach und nach deutlich blauviolett wurde, worauf dann die Fällung stattfand. In allen Fällen wird nach dem Ausfällen des Silbers die Flüssigkeit zunehmend sauer. So ergab sich in einem Falle je 0·632 g gefälltes Ag = 15·34 Proc. des vorhandenen und 0·368 g freie Salpetersäure = 8·98 Proc. der Gesammtmenge, ohne daſs dabei die Grenze der Fällbarkeit erreicht worden wäre.

E. Schobig (2) hat in der Absicht, ein passendes Reinigungsmittel des *Wasserstoffgases* aufzufinden, das Verhalten seiner gewöhnlichen Verunreinigungen, vorzugsweise aus den *Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Phosphors, Kohlenstoffs, Arsens, Antimons* bestehend, gegen gesättigte Permanganatlösung untersucht, und namentlich in neutraler oder saurer Lösung mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffgases durchaus befriedigende Resultate erzielt. Zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs bleibt dagegen die Reinigung durch Kali- oder Natronlauge nothwendig, und es empfiehlt sich daher, um ganz reinen Wasserstoff zu erhalten, diesen zuerst durch eine Flasche mit Permanganatlösung und dann durch eine solche mit Natronlauge zu leiten. Auch der reine *Wasserstoff* wird von der Permanganatlösung allmählich vollständig oxydirt, und zeigt sich hier, wie besondere Versuche darthun, die neutrale Lösung gegenüber der sauren

(1) Jahresber. f. 1874, 289. — (2) J. pr. Chem. [2] 14, 289.

und alkalischen besonders wirksam. Er hat ferner die mehrfach bestrittene Frage, ob reiner Wasserstoff die Silberlösung reducire oder nicht, zu entscheiden gesucht und zu diesem Ende den gereinigten Wasserstoff in die im Dunkeln befindliche und vor Staub geschützte Silbernitratlösung eingeleitet und gefunden, dafs Wasserstoff das Silbernitrat reducirt.

Lothar Meyer (1) hat, wie schon Th. Leykauf (2), bei der Einwirkung von Zink und Wasser auf Kupfervitriolkrystalle eine stürmische *Wasserstoffentwicklung* beobachtet, welche mit der Zeit sich abschwächt, aber auch nach Monaten nicht vollständig aufhört. Die dabei entstehende Lösung enthält nur Zinkvitriol; der entstehende, nach längerem Stehen schwärzlich graue, beim Umschütteln kupferroth erscheinende Niederschlag besteht aus metallischem Kupfer und basischem Zinksulfat. Der Vorgang ist ähnlich dem in den Meidinger'schen Elementen, in denen sich bekanntlich auch auf dem Zink unlösliches basisches Zinksulfat absetzt, während ein Theil der mit dem abgeschiedenen Kupfer verbunden gewesenen Schwefelsäure nicht zum Zink gelangt, sondern in der Kupferlösung zurückbleibt. Ebenso scheint auch hier sich dieses basische Sulfat gebildet zu haben, während sich am Kupfer, nach Zersetzung des Kupfervitriols, Wasserstoff statt des Kupfers abschied.

J. H. Gladstone (3) hat einen gröfseren Aufsatz über die Methoden der *Wasserzersetzung* veröffentlicht, worin Er namentlich auf die energische Wirkung des von Ihm und Tribe (4) zuerst angewandten, mit einem Ueberzug von schwammigem Kupfer versehenen Zinks aufmerksam macht; eine Thatsache, die namentlich insofern eine hohe Bedeutung erhält, als sie zur Synthese einer grofsen Reihe organischer Verbindungen nutzbar gemacht werden kann.

A. H. Church (5) sucht die Aufmerksamkeit auf das verschiedene Verhalten mancher natürlich vorkommender *Hydrate*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 512. — (2) J. pr. Chem. **19**, 124. — (3) Chem. News **34**, 43; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 152. — (4) Jahresber. f. 1872, 111. — (5) Chem. News **33**, 203.

zu lenken. Die Bedingungen, welche das Austreten von gebundenem Wasser möglichst erschweren, sind 1) eine niedere Temperatur, 2) eine feuchte Luft und 3) ein hoher Barometerstand. Je nachdem nun in den Hydraten das gebundene Wasser durch die Erfüllung einer dieser Bedingungen zurückgehalten wird, kann man verschiedene Gruppen von Hydraten unterscheiden. Als Kryohydrate werden die Verbindungen bezeichnet, bei welchen das Wasser durch niedere Temperatur zurückgehalten wird; Hygrohydrate behalten ihre Wasser nur wenn Feuchtigkeit zugegen ist und Barohydrate nur unter dem gewöhnlichen Luftdruck. Ein passendes Beispiel eines Hygro- und Barohydrats giebt der Autunit, das natürliche Urancalciumphosphat, welches im natürlichen Zustande 10 Mol. H_2O enthält. In trockener Luft verliert es 5 Mol. H_2O und ist jetzt ein Barohydrat geworden, indem es im Vacuum noch weitere 3 Mol. H_2O verliert.

E. Reichardt (1) bespricht die in grofsem Mafsstabe stattfindende Verunreinigung der *Flüsse, Bäche und öffentlichen Wässer* durch Abfälle chemischer Fabriken, Bergwerke, Salinen u. s. w., macht auf die grofse Bedeutung derselben vom Standpunkt der Gesundheitspflege aufmerksam und glaubt, dafs man auf dem Wege der Gesetzgebung derartige Gewerbe zwingen müsse, ihre mit giftigen und schädlichen Stoffen beladenen Abfallwässer auf mechanischem und chemischem Wege zu reinigen. Er macht zu diesem Ende Vorschläge, welche sich ohne grofse Kosten ausführen lassen und empfiehlt zur Reinigung auf chemischem Wege namentlich eine mit Kalkhydrat alkalisch gemachte Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium. In einer andern Abhandlung (2) erörtert Er die Frage, ob *Flufswasser als Trinkwasser* in hygieinischem Sinne anzusehen sei und wendet sich namentlich gegen die von Ingenieur Grahn auf der diesjährigen Versammlung des Vereins für Gesundheitspflege zu Düsseldorf vorgelegten Thesen, in welchen der technischen Ausführung der Wasserleitung ein gröfseres Gewicht beigelegt wird, als der

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 1. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 289.

chemischen Zusammensetzung des Wassers. Er hält es für eine grofse Gefahr, dafs man die Bedeutung des Quellwassers als reinstes natürlichstes Nahrungsmittel zurückstelle und so eine wichtige Aufgabe der Gesundheitspflege, möglichst reine Nahrung zu suchen, vernachlässige.

J. A. Wanklyn (1) hat beobachtet, dafs in dem Inneren mancher porösen, zum Reinigen des *Wassers* verwendeter Filter eine Oxydation vor sich geht, welche bewirkt, dafs manche complicirter zusammengesetzte *organische Stoffe* in einfachere Verbindungen übergeführt werden. So werden die eiweifsartigen Stoffe mancher Wasser beim Durchgang durch ein solches Filter zerstört und in freies Ammoniak übergeführt. Eine besonders günstige Wirkung zeigen in dieser Beziehung kieselsäurehaltige Kohlenfilter, von denen Er noch durch besondere Versuche nachwies, dafs manche Alkaloïde, wie Chinin, Morphin, Strychnin, wenn sie in kleiner Menge dem Wasser zugesetzt werden, von diesen Filtern vollständig zurückgehalten werden.

G. Bellucci (2) kritisirt die Mittheilung von J. Clermont (3) über das Vorkommen von *Wasserstoffsuperoxyd* in Pflanzensäften und sucht zu zeigen, dafs das gefundene Wasserstoffsuperoxyd kein Product der Vegetation sei.

S. Kern (4) empfiehlt eine Lösung des leicht zu bereitenden *Kupferoxyduls in Ammoniak* als Ersatz der Pyrogallussäure zur Absorption von *Sauerstoff*.

W. R. Nichols (5) hat Untersuchungen über die Zusammensetzung der *Grundluft* in der Nachbarschaft verwesender organischer Stoffe angestellt und in derselben namentlich eine grofse Menge Kohlensäure und etwas Sumpfgas, dagegen keinen Schwefelwasserstoff und Ammoniak nachweisen können. Das Auftreten von Kohlenoxyd bei der Zersetzung organischer Stoffe, das von Eulenberg (6) und Kedzic (7) als ein Hauptbe-

(1) Chem. News **33**, 248; **34**, 4, 11, 24. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 83 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1875, 156. — (4) Chem. News **33**, 5. — (5) Am. Chemist **6**, 299. — (6) Eulenberg, Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen. Braunschweig 1865, 30. — (7) Trans. Michigan State Med. Soc. 1875, 303.

standtheil miasmatischer Exhalationen von Sümpfen u. s. w. betrachtet wird, hält Er für unwahrscheinlich, wie es denn auch weder von Bunsen (1), noch von Websky (2) in den Gasen von Sümpfen oder Torfmooren beobachtet wurde. In der Grundluft in der Nähe städtischer Abzugskanäle konnte bei guter Construction derselben mit Ausnahme eines gröſseren Betrags von Kohlensäure keine Verunreinigung mit schädlichen Gasen nachgewiesen werden.

G. Tissandier (3) hat bei Seinen (4) fortgesetzten Untersuchungen über *atmosphärischen Staub* in demselben kleine magnetische, eigenthümlich gestaltete Körperchen erhalten, welche bei der Analyse sich als *nickelhaltig* erwiesen, wodurch die Annahme, daſs dieselben kosmischen Ursprungs sind, eine Bestätigung findet.

G. Bellucci (5) theilt ausführlicher Seine früheren (6) Beobachtungen über die *Bildung von Ozon* bei Verstäubung von Wasser mit und bestätigt, daſs Wasser, worin feste Substanzen gelöst enthalten sind, bei seiner Verstäubung mehr Ozon erzeugt als reines Wasser, wie z. B. bei starken Seewinden auch ein stärkerer Ozongehalt zu bemerken sei. Die Ursache dieser Ozonbildung sucht Er auf die Reibung der einzelnen Wassertheilchen und die durch diese Reibung erzeugte Elektricität zurückzuführen. Beimengung von festen Theilchen erhöhe diese Reibung und veranlasse eine vermehrte Ozonbildung.

Gianetti und Volta (7) theilen weitere Beobachtungen (8) über die *Ozonerzeugung* mittelst der Holz'schen Elektrisirmaschine mit. Ihr Apparat besteht aus einer 2 cm weiten, *innen* mit Stanniol belegten Glasröhre, welche in eine gleichlange, *auſsen* mit Stanniol belegte Röhre eingesetzt ist. Der

(1) Bunsen, gasometr. Methoden. Braunschweig 1857, S. 108. — (2) Jahresber. f. 1864, 803. — (3) Compt. rend. 82, 75 u. 76; Dingl. pol. J. 222, 188. — (4) Jahresber. f. 1874, 181; f. 1875, 154. — (5) Deutch. ch. Ges. Ber. 1876, 581 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 88. — (6) Jahresber. f. 1875, 156. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 84 (Corresp.). — (8) Jahresber. f. 1874, 187.

Sauerstoff durchströmt den ringförmigen Zwischenraum möglichst vollständig auf die Weise, dafs Aus- und Eintrittsröhre sich an nicht entsprechenden Stellen befindet. Je niedriger die Temperatur und je langsamer das Gas hindurchstreicht, desto vollständiger ist die Ozonisirung. Die Holz'sche Maschine ist überhaupt der beste Apparat zur Ozonerzeugung und einer Ruhmkorff'schen Inductionsspirale bei weitem vorzuziehen.

S. Cohné (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs beim Hineinstellen eines frischen Pflanzenstengels in eine verdünnte wässerige Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, fast augenblicklich Blasen von Sauerstoff sich entwickeln, und dafs ein deutlicher Geruch von *Ozon* auftritt, dessen Vorhandensein auch leicht durch Jodkaliumstärke nachgewiesen werden kann.

M. de Carvahlo (2) beschreibt einen *Ozonerzeuger*, welcher bestimmt ist, die Luft in gröfseren Localen zu ozonisiren. P. Thenard (3) wendet sich bei dieser Gelegenheit gegen die Legenden, welche über das Ozon im Umlauf seien. Weit entfernt, eine heilsame Wirkung auszuüben, sei es im Gegentheil eines der energischsten Gifte. Er bezweifelt sogar das Vorkommen in der Atmosphäre und hält die Reactionen auf dasselbe keineswegs für beweiskräftig, da sie auch durch andere Körper hervorgebracht werden könnten.

M. Davy (4) hat über *Ozongehalt der Atmosphäre* Beobachtungen angestellt. Zur Bestimmung des sehr geringen, zwischen 0·76 und 1·13 mg in 100 cbm Luft schwankenden Ozongehalts läfst Er die Luft durch eine Lösung von neutralem arsenigsaurem Kali und etwas Jodkalium hindurchstreichen und bestimmt dann die Oxydation der arsenigen Säure durch titrirte Jodlösung.

L. Fautrat (5) hat über den Einflufs der Laub- und Nadelholzwaldungen auf *Temperatur* und *Ozongehalt der Luft* Beobachtungen mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dafs in den

(1) Chem. News **34**, 4. — (2) Compt. rend. **82**, 157. — (3) Ebendas. **82**, 157. — (4) Compt. rend. **82**, 900. — (5) Compt. rend. **82**, 752.

Wäldern sowohl die Temperatur erniedrigt, als auch der Ozongehalt herabgedrückt wird.

D. Gernez (1) hat im Anschlufs an frühere (2) Versuche gezeigt, dafs es möglich sei, auch in geschmolzenem *Schwefel* willkürlich die oktaëdrische und die prismatische Modification desselben zu erhalten. Läfst man den geschmolzenen Schwefel vor dem Staub der Luft geschützt erkalten, so läfst sich derselbe leicht im Zustand der Ueberschmelzung erhalten und erst durch Berührung mit einem kalten Körper, besonders mit einem Stückchen eines prismatischen Schwefelkrystalls, oder durch Reiben zweier Körper innerhalb der geschmolzenen Masse beginnt das Erstarren. Es bilden sich unter diesen Umständen immer die prismatischen Krystalle. Läfst man jedoch in die überschmolzene Masse ein Stückchen eines oktaëdrischen Schwefelkrystalls fallen, so bildet sich die oktaëdrische Modification und das Erstarren geht viel langsamer vor sich. Um dieses Experiment in passender Weise auszuführen, schmilzt man den Schwefel in einer gebogenen U-Röhre, läfst erkalten und bringt nun in den einen Schenkel den oktaëdrischen Schwefel. Man sieht alsbald an der Oberfläche der Flüssigkeit einen oktaëdrischen Krystall entstehen, welcher sich von oben nach unten entwickelt und nach und nach die unteren Schichten einnimmt. Dieses Erstarren ist von einer Volumverminderung begleitet, welche sich durch ein Sinken des Niveaus im anderen Schenkel um etwa $^1/_7$ seiner ursprünglichen Höhe zu erkennen giebt. Ist der eine Schenkel auf diese Weise ganz mit oktaëdrischen Krystallen erfüllt und will man in dem andern Schenkel prismatische Krystalle haben, so braucht man nur die Oberfläche mit einem prismatischen Schwefelkrystall zu berühren, um in wenigen Secunden den zweiten Schenkel mit prismatischen Krystallen erfüllt zu erhalten. Beide Arten dieser Krystalle sind durchsichtig und lassen sich nicht von einander unterscheiden,

(1) Compt. rend. 83, 217; Instit. 1876, 269. — (2) Jahresber. f. 1874, 42.

wenn man aber die Röhre einige Zeit liegen läfst, so werden zunächst an der Stelle, wo sich Oktaëder und Prismen begegnen, die letzteren undurchsichtig und blasser gefärbt, während die ersteren ihre Durchsichtigkeit und Farbe bewahren.

Ein W. R. H. (?) (1) macht in den Chemical News darauf aufmerksam, dafs die plastische Modification des *Schwefels* sich auch auf nassem Wege beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Jodlösung bilde.

Sansoni und Cappellini (2) wenden bei Bereitung der *Schwefelmilch* zur Zersetzung des Calciumpolysulfurets statt der reinen Salzsäure die gewöhnliche käufliche an, die vorher von einem Arsengehalt befreit wurde.

R. Weber (3) findet, dafs der je nach der Art des Erstarrens verschiedene Schmelzpunkt des *Schwefelsäureanhydrids*, welcher Marignac (4) und Schultz-Sellack (5) zur Annahme zweier isomerer Modificationen bewogen hat, seinen Grund in der unvollständigen Reinheit des angewandten Anhydrids liegen hat. Er hat durch wiederholte Destillationen, zuletzt in einem zugeschmolzenen Knierohr, das reine Anhydrid dargestellt. Dasselbe ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine sehr liquide, völlig farblose Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten zu langen durchsichtigen salpeterähnlichen Krystallen erstarrt; dieselben sind völlig verschieden von den undurchsichtigen asbestartigen Nadeln des gewöhnlichen Anhydrids; es schmilzt bei 14·8° und siedet bei 46·2° unter 761·6 mm Barometerstand. Das spec. Gew. ist 1·940 bei 16°. Das reine Anhydrid hält sich jahrelang unverändert und es lassen sich keine Vorgänge beobachten, welche auf eine Aenderung seines Molekularzustandes hindeuten. In dem reinen Anhydrid entsteht durch Aufnahme von wenig Feuchtigkeit ein schneeweifser undurchsichtiger unschmelzbarer Körper, der, wenn nur in geringer Menge vorhanden, in der Flüssigkeit in Form von Flocken vertheilt ist,

(1) Chem. News **34**, 68. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 321. — (3) Pogg. Ann. **159**, 313. — (4) Jahresber. f. 1853, 324. — (5) Jahresber. f. 1870, 235.

die sich in dem oberen Theil einer Glasröhre leicht zum Adhäriren bringen lassen. Diese hydratische Verbindung, deren Wassergehalt übrigens ein sehr kleiner sein mufs, ist ein Bestandtheil des gewöhnlichen Anhydrids und bedingt dessen Eigenthümlichkeiten. Aufser diesem das Minimum von Wasser enthaltenden Hydrate läfst sich durch vorsichtigen Zusatz englischer Schwefelsäure zu gewöhnlichem Anhydrid ein Product darstellen, aus welchem sich bei 8 bis 10° spiefsige Krystalle abscheiden. Es ist dabei ein Ueberschufs von englischer Schwefelsäure zu vermeiden, weil schon eine kleine Menge davon die Ausscheidung dieser Krystalle verhindert und die Bildung des Hydrats $S_2O_7H_2$ verursacht. Das erwähnte Product ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dickflüssiges Liquidum, welches an der Luft stark raucht, das spec. Gew. 1·983 hat und bei 8 bis 10° krystallinisch erstarrt. Seine Zusammensetzung ist $H_2S_4O_{13}$.

C. Hensgen (1) hat die *Einwirkung trockener gasförmiger Salzsäure auf Sulfate* bei verschiedenen Temperaturen einer genaueren Untersuchung unterworfen und dabei Resultate erhalten, welche zum Theil mit manchen hergebrachten Anschauungen im Widerspruch stehen. *Kaliumsulfat* wird weder in der Kälte noch bei gewöhnlicher Temperatur von Salzsäure angegriffen, bei 100° waren die Krystalle an einzelnen Stellen zerfressen, bei 360° liefs sich in dem vorgelegten Wasser schon eine wägbare Menge Schwefelsäure nachweisen, bei dunkler Rothgluth erfolgt jedoch die Zersetzung fast quantitativ in Chlormetall und freie Schwefelsäure. *Natriumsulfat* läfst sich im entwässerten Zustande ebenso wie Kaliumsulfat bei höherer Temperatur vollständig zersetzen; als krystallisirtes Glaubersalz $Na_2SO_4 + 10 H_2O$ wird es dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei $-17°$, wenn auch langsamer, vollständig in Chlornatrium übergeführt. Das Glaubersalz schmilzt hierbei zuerst in seinem Krystallwasser unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung ($-17°$), dann aber steigt die Tempera-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1671.

tur schnell und hält sich während der Zersetzung auf 53 bis 55°, wobei sich ein feinkörniges Krystallpulver aus Chlornatrium bestehend abscheidet. *Entwässertes Lithiumsulfat* Li_2SO_4 verhält sich wie die anderen wasserfreien Alkalisulfate; $Li_2SO_4 + H_2O$ läfst sich dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzen, wobei es in seinem Krystallwasser schmilzt und die Salzsäure unter beträchtlicher Erwärmung aufnimmt. Die mit *Calcium-*, *Strontium-* und *Baryumsulfat* bei Dunkelrothgluth angestellten Versuche ergaben gleichfalls vollständige Zersetzung und bestätigen somit die schon von Boussingault (1) gefundenen Resultate. Eine zweite Mittheilung von Ihm (2) bezieht sich auf die *Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf Kupfersulfat,* die schon früher von Kane (3) näher untersucht worden war. *Entwässerter Kupfervitriol* wird von trockener Salzsäure stark angegriffen und nimmt dabei 2 Mol. HCl auf. Er färbt sich unter Erwärmung dunkelbraun, verliert seine pulverige Gestalt und ballt sich, wie eine feuchte Masse, zusammen. Der Körper verliert an der Luft und beim Erhitzen wieder alle Salzsäure. In gleicher Weise, wie das wasserfreie Salz, verhält sich das einfach gewässerte $CuSO_4 + H_2O$. Gegen die Annahme, dafs die Salzsäure einfach an die Stelle des Wassers getreten und eine Verbindung $CuSO_4 + 2\,HCl$ entstanden sei, sprechen verschiedene Gründe. Namentlich gehört hierher das Feuchtwerden, das sich nur durch die Entstehung von Schwefelsäurehydrat erklären läfst, die Unbeständigkeit der Verbindung selbst in trockener Luft; ferner stimmt die Farbe mit der des wasserfreien Chlorids vollkommen überein. Beweis hierfür ist dann noch der Versuch, dafs krystallisirtes Kupferchlorid mit Schwefelsäure befeuchtet eine Verbindung von genau derselben Farbe und denselben Eigenschaften erzeugt. Diese Verbindung spielt ohne Zweifel bei der Deacon'schen *Chlorbereitung* eine wichtige Rolle, wie denn auch beim Erhitzen derselben im Luft- oder Sauerstoffstrom freies Chlor und Wasser erhalten wird.

(1) Compt. rend. 78, 593. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1674. — (3) Ann. Chem. Pharm. 19, 1.

E. Berglund (1) hat durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefelsäure $Cl.SO_2.OH$ einen Körper erhalten, welchen Er für das Ammoniumsalz der *Imidosulfonsäure* $NH\langle{}^{SO_2OH}_{SO_2OH}$ und für identisch mit dem beim Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure und Ammoniak gebildeten und aus Wasser umkrystallisirten Product hält, welches von Rose (2) Parasulfatammon, von Jacquelain (3) Sulfamid und von Woronin (4) saures sulfamins. Ammoniumoxyd genannt worden ist. Die Gründe, welche Ihn zur Annahme obiger Formel veranlafst haben, sind folgende. Bei der Behandlung mit kochendem Alkali werden nur $^2/_3$ des Stickstoffs mit Leichtigkeit als Ammoniak entwickelt, wogegen das letzte Drittel erst beim Glühen mit Natronkalk freigemacht wird; ferner ist es Ihm gelungen, zahlreiche Derivate der ursprünglichen Verbindung zu erhalten, welche auf 2 Atome S 1 Atom N enthalten. Die Säure ist jedoch nicht zwei-, sondern eher dreibasisch, indem auch der mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoff, wenngleich nicht mit derselben Leichtigkeit, gegen positive Radicale ausgetauscht werden kann. Die Imidosulfonsäure ergiebt somit zwei Reihen von Salzen: „neutrale" von der allgemeinen Formel $R_2O_2(SO_2)_2NH$, und „basische" von der Formel $R_2O_2(SO_2)_2NR$. Alle diese Salze zeichnen sich durch das besonders feste Zusammenhängen des in die Verbindung eingehenden Schwefels mit einem Stickstoffatom aus, was aufser der Thatsache, dafs ein Theil des Stickstoffs erst beim Glühen mit Natronkalk frei wird, auch noch dadurch bewiesen wird, dafs sie erst nach längerer Berührung mit Chlorbaryum und auch dann nur theilweise in schwefels. Salz zerfallen. Die *neutralen* Salze sind im Allgemeinen leicht löslich, nur diejenigen mit Ammonium, Kalium und Baryum sind krystallisirbar. Das *Kaliumsalz* zeichnet sich durch grofse Schwerlöslichkeit aus und ist noch deshalb interes-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 252; Bull. soc. chim. [2] **25**, 452. — (2) Berzelius' Jahresber. **15**, 168; **20** [2], 188. — (3) Ebend. **24**, 196. — (4) Jahresber. f. 1860, 80.

sant, weil es sich mit dem sulfamidins. Kali von Fremy (1) oder disulfammons. Kali von Claus und Koch (2) identisch erwiesen hat und für welches die Letzteren die Formel $K_2O_2(SO_2)_2NH_3$, die sich durch ein plus von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, aufgestellt haben. Berglund hält jedoch die Claus'sche Formel mit der Bildung aus NH_3 und $ClSO_2OH$ als auch mit gewissen Reactionen der Imidosulfonsäure unvereinbar, eine Auffassung, die dann auch die Formeln der übrigen von Claus (3) dargestellten Schwefelstickstoffsäuren verändern wird, was noch durch besondere Untersuchungen festzustellen bleibt. — Die *basischen Salze* sind viel schwerer löslich, krystallisiren meistens und gehen in der Regel bei Behandlung mit schwachen Säuren in neutrale über. Das *Ammoniumsalz* hat die Zusammensetzung $(NH_4)_2O_2(SO_2)_2NNH_4$ und erklärt einfach die von Rose und Woronin dafür aufgestellte Formel $2NH_3 . SO_3$. *Kaliumsalz* $NK(SO_3K)_2 + H_2O$ bildet voluminöse, wahrscheinlich triklinische Krystalle, *Natriumsalz* $NNa(SO_4Na)_2 + 12H_2O$ grofse glimmerartige Tafeln, welche leicht verwittern, *Baryumsalz* $N_2Ba[(SO_3)_2Ba]_2 + 5H_2O$, *Strontiumsalz* $N_2Sr.[(SO_3)_2Sr]_2 + 6H_2O$, *Calciumsalz* $N_2Ca.[(SO_3)_2Ca]_2 + 6H_2O$ bilden wenig lösliche Niederschläge, die sich bald in Nadeln verwandeln. *Silbersalz* $NAg(SO_3Ag)_2$ ist ein weifser, wenig löslicher krystallinischer Niederschlag, *Bleisalz* $NPbOH(SO_3PbOH)_2$ weifser, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Aus dem Bleisalz läfst sich durch Schwefelwasserstoff die sehr unbeständige freie *Imidosulfonsäure* gewinnen. Bemerkenswerth ist ferner eine Reihe von Salzen von der allgemeinen Formel : $R_2O_2(SO_2)_2N . Hg . N(SO_2)_2O_2R_2$, in welchen das Quecksilber mit besonderer Kraft gebunden ist und die zweckmäfsig als Salze einer selbstständigen Säure, der *Quecksilberimidosulfonsäure* $[H_4O_4(SO_2)_4N_2Hg]$, betrachtet werden, da diese in freie Form dargestellt werden kann. Von ihren Salzen sind folgende beschrieben. *Kalium*-

(1) Berzelius' Jahresber. **25**, 221; **26**, 94. — (2) Jahresber. f. 1869, 230. — (3) Jahresber. f. 1871, 232.

salz $HgN_2(SO_3K)_4$ krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen dünnen, sehr beständigen Prismen; *Natriumsalz* $HgN_2(SO_3Na)_4 + 5H_2O$ löst sich leichter als das vorhergehende; *Silberkaliumdoppelsalz* $HgN_2(SO_3K)_2(SO_3Ag)_2 + 3H_2O$ bildet lange, wenig beständige Nädelchen; *Baryumsalz* $HgN_2(SO_3)_4Ba_2 + 5H_2O$ mikroskopische Nädelchen; *Strontiumsalz* $HgN_2(SO_3)_4Sr_2 + 15H_2O$ ist dem Baryumsalz ähnlich, nur löslicher; *Magnesiumsalz* $HgN_2(SO_3)_4Mg_2 + 15H_2O$, seine syrupförmige Lösung erstarrt strahlenförmig; *Zinksalz* $HgN_2(SO_3)_4Zn_2 + 15H_2O$ gleicht dem Magnesiumsalz; *Nickelsalz* $HgN_2(SO_3)_4Ni_2 + 15H_2O$ zeigt smaragdgrüne voluminöse Prismen; *Kobaltsalz* $HgN_2(SO_3)_4Co_2 + 15H_2O$ eine rothe, strahlenförmig krystallisirte Masse; *Mangansalz* $HgN_2(SO_3)_4Mn_2 + 10H_2O$ unbeständige harte röthliche Krusten; *Cadmiumsalz* $HgN_2(SO_3)_4Cd_2 + 12H_2O$ beständige, wenig lösliche harte Krusten; *Kupfersalz* $HgN_2(SO_3)Cu_2 + 15H_2O$ wenig beständige, sehr lösliche bläuliche warzenförmige Krystalle; basisches *Quecksilbersalz* $HgN_2(SO_3)_4(Hg_2O)_2$, mikroskopische, fast unlösliche Krystalle.

In einer späteren Mittheilung beschreibt Derselbe (1) auch das *Baryumsalz der Amidosulfonsäure*, $Ba(SO_3NH_2)_2$, dessen Darstellung Ihm aus dem Baryumimidosulfonat gelang. Wie schon erwähnt zerfallen die neutralen Imidosulfonate beim Kochen mit Wasser theilweise in saures schwefels. Salz. Diese Reaction geht in zwei Stadien vor sich :



$$NH(SO_3R)_2 + H_2O = NH_2SO_3R + SO_4HR.$$



$$NH_2SO_3R + H_2O = SO_4(NH_4)R.$$

Die Trennung der Amidosulfonsäure von der Imidosulfonsäure und der Schwefelsäure gelingt durch blofses Krystallisiren nicht, leicht aber, wenn man die Imidosäure durch Barytwasser in Form von basischem Salze niederschlägt. Die Darstellung des Baryumamidosulfonats gelingt daher leicht, wenn man das Ammonium- oder Baryumimidosulfonat mit Wasser bis zur stark sauren Reaction kocht, sodann mit Barythydrat übersättigt und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1896.

ununterbrochen kocht, bis das Ammoniak ausgetrieben ist, hierauf filtrirt, durch Kohlensäure den überschüssigen Baryt entfernt und die filtrirte Lösung stark eindampft, wobei sich nach einigem Stehen der amidosulfons. Baryt in langen schönen seideglänzenden Nadeln absetzt, welche sehr beständig sind.

O. Petterson und G. Ekmann (1) haben durch die Analyse folgender Selenverbindungen :


$CaSeO_4 + 2H_2O$; $MgSeO_3 + 6H_2O$; $Al_2(NH_4)_2(SeO_4)_4 + 24H_2O$;
Ag_2SeO_4; Ag_2SeO_3; SeO_2,

die sich vollkommen rein darstellen und nach einfachen Methoden analysiren lassen, das *Atomgewicht des Selens* festzustellen versucht, sind aber nur nach einer einzigen Methode (Reduction der selenigen Säure), die allein vollkommen tadellose und zuverlässige Resultate lieferte, zum Ziel gelangt, indem bei den übrigen neben der eigentlichen Reaction noch andere, von Massenwirkung und Dissociation herrührende Umsetzungen vorgehen, die auf die Genauigkeit der Resultate einen verhängnifsvollen Einflufs ausüben. Aus der Analyse des selenigs. Silbers, das beim Glühen reines Silber hinterläfst, berechnet sich als Mittel von sieben Bestimmungen das Atomgewicht = 79·01; aus der Reduction der selenigen Säure mittelst schwefliger Säure als Mittel von fünf nur in der zweiten Decimale abweichenden Bestimmungen dasselbe = 79·08, welch letzterer Zahl Sie ein gröfseres Vertrauen schenken, da bei den ersteren Analysen mit geringeren Mengen von Substanz ein dreifach so grofses Atomgewicht von Ag_2SeO_3 zu bestimmen war, als im letzteren Fall, wo nur das Atomgewicht der selenigen Säure festgestellt zu werden brauchte und überdiefs beliebig grofse Quantitäten angewendet werden konnten.

H. N. Draper und R. J. Moss (2) haben, veranlafst durch die Beobachtungen von Smith (3) und Sale (4), dafs das krystallinische *Selen* bei der Beleuchtung seinen elektrischen Lei-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1210. — (2) Chem. News **38**, 1. — (3) Jahresber. f. 1873, 180. — (4) Ebendaselbst.

tungswiderstand bedeutend vermindere, weitere Versuche über die verschiedenen allotropischen Formen des *Selens*, vorzugsweise über das amorphe glasartige Selen und die daraus durch Schmelzen und langsames Abkühlen erhaltene körnige Modification (sogen. metallisches Selen) angestellt. Das glasartige Selen hat keinen bestimmten Schmelzpunkt; bei 60° wird es weicher und weicher, bis es bei 250° vollkommen flüssig ist; beim raschen Erkalten wird es wieder in seinen ursprünglichen Zustand übergeführt und hält sich bei der gewöhnlichen Temperatur Jahre lang unverändert. Es löst sich nur spurenweise in Schwefelkohlenstoff und ist in kleinen Splittern mit rubinrother Farbe durchsichtig. Wird es einige Zeit lang zwischen 94° und 200° gehalten und dann langsam erkaltet, so hat es ein metallisches Ansehen und einen körnigen Bruch angenommen und ist selbst in den dünnsten Schichten vollkommen undurchsichtig geworden. Wird dieses Selen erhitzt, so schmilzt es bei 217° ohne vorher jenen weichen Uebergangszustand angenommen zu haben. Bei 250° ist es vollkommen flüssig und geht beim raschen Erkalten wieder in die glasige Modification über. In Bezug auf die elektrischen Verhältnisse haben Sie folgendes beobachtet. Das glasartige Selen ist anscheinend ein vollkommener Nichtleiter der Elektricität, dagegen wird es beim Reiben elektrisch, und zwar so leicht, daſs die entgegenstehenden Angaben von Berzelius schwierig zu verstehen sind. Wird es in die körnige Form umgewandelt, so vermindert sich, wie schon Hittorf (1) fand, sein elektrischer Widerstand direct mit der Temperatur, bis derselbe bei 217° wieder plötzlich und beträchtlich vergröſsert wird; über diesen Punkt hinaus vermindert sich derselbe wieder bis zum Punkt der vollkommenen Schmelzung des Selens (250°). Sie haben ferner das bemerkenswerthe Resultat erhalten, daſs glasartiges Selen, das durch rasches Abkühlen des geschmolzenen körnigen Selens erhalten wurde, wenn es rasch erhitzt wird, zwischen 165 bis 175° den Strom zu leiten beginnt und daſs

(1) Jahresber. f. 1851, 319.

der Leitungswiderstand beim Erhitzen weit über 360° sich fortwährend vermindert. Aufser der den Strom leitenden Modification des körnigen Selens haben Sie noch eine weitere, im äufsern Ansehen nicht zu unterscheidende Modification erhalten, welche den Strom nicht leitet und die auch durch das Licht nicht verändert wird, wie auch bei der gut leitenden Modification ein Aussetzen dem Licht keine bemerkenswerthe Verminderung des Widerstandes verursacht. Zwischen diesen beiden Formen des körnigen Selens soll nun noch eine dritte von intermediärem Widerstand vorhanden sein, die aufserordentlich empfindlich gegen das Licht ist und deren Leitungsfähigkeit sich im directen Sonnenlicht um 75 bis 100 Proc., bei künstlichem Licht um 10 bis 50 Proc. vermehrt.

R. J. Moss (1) hat beobachtet, dafs *Selen* in dem Vacuum der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe oder beim Eintauchen in Quecksilber die Dämpfe desselben condensirt und sich mit einer die Elektricität leitenden Schicht bekleidet, die nur auf der Oberfläche vorhanden ist, aber sich weder durch mechanische noch chemische Mittel entfernen läfst, so dafs es wahrscheinlich ist, dafs diese Schicht nicht aus unverbundenem Quecksilber besteht.

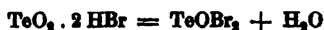
A. Ditte (2) hat die *Einwirkung der Wasserstoffsäuren auf die selenige Säure* näher untersucht. Trockene Chlorwasserstoffsäure wird von Selenigsäureanhydrid unter lebhafter Wärmeentwickelung absorbirt und man erhält zunächst eine schwach amberfarbige Flüssigkeit, welche eine Verbindung zu gleichen Aequivalenten der beiden Säuren ist und genau der Formel $SO_2.2HCl$ entspricht. Bei 26° beginnt sie Chlorwasserstoff zu verlieren und bei 106° ist ihre Dissociationsspannung ungefähr gleich dem Atmosphärendruck. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt sie noch mehr Chlorwasserstoff und verwandelt sich unter Bildung krystallinischer Flitterchen in eine feste hellgelbe Masse, welche

(1) Chem. News **33**, 203; Lond. R. Soc. Proc. **25**, 22. — (2) Compt. rend. **83**, 56 u. 223.

einer neuen Verbindung $SeO_2 . 4HCl$ entspricht, die aufserordentlich leicht dissociirt und schon unterhalb 0° eine beträchtliche Dampfspannung besitzt. In wenig Wasser löst sie sich ohne Entwickelung von Gas, kann aber selbst im Vacuum nicht mehr von demselben getrennt werden. *Bromwasserstoffsäure* verbindet sich gleichfalls unter Wärmeentwickelung, die man durch Abkühlen mit Wasser zu mäfsigen hat, mit der selenigen Säure, und Bildung von stahlgrauen glänzenden Flitterchen von der Zusammensetzung $SeO_2 . 4HBr$. Bis zu 55° besitzt es keine merkbare Tension, bei höherer Temperatur zersetzt es sich, indem sich aufser BrH und SeO_2 auch noch Brom, Selen und Wasser bildet. Eine Verbindung $SeO_2 . 2HBr$ scheint nicht zu existiren, dagegen bilden sich bei fortgesetzter Einwirkung von Bromwasserstoff schliefslich bei — 15° braune, glänzend zusammengehäufte Krystallflitter, welche der Verbindung $SeO_2 . 5HBr$ entsprechen. Oberhalb 65° wird diese Verbindung gleichfalls unter Freiwerden von Brom zersetzt. Unterhalb dieser Temperatur geht nur BrH fort und es entsteht wieder die Verbindung $SeO_2 . 4HBr$. Zur Darstellung eines continuirlichen *Bromwasserstoffstroms* läfst Er in einem passenden Apparate Brom auf Naphtalin einwirken. Auf die nähere Beschreibung dieses Apparats, sowie einer Methode, welche die Ausführung von Tensionsbestimmungen solcher Körper ermöglicht, welche Quecksilber angreifende Dämpfe geben, kann hier nur verwiesen werden. Auch *Jodwasserstoff* wirkt auf die selenige Säure ein, allein die Verbindung zersetzt sich augenblicklich unter Bildung von Wasser, Jod und Selen. Die Verbindung der *Fluor-* und *Cyanwasserstoffsäure* vollzieht sich gleichfalls unter Erhöhung der Temperatur, die entstehenden Verbindungen sind aber von Ihm noch nicht näher untersucht worden. *Selenwasserstoff* und *selenige Säure* wirken bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Selen auf einander ein. Der Niederschlag, den man auf diese Weise aus einer verdünnten Lösung erhält, ist aufserordentlich leicht und voluminös und vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff, woraus das Selen leicht in rubinrothen Krystallen erhalten werden kann. Bei höherer Temperatur wirkt auch trockener

Selenwasserstoff auf selenige Säure unter Bildung von Wasser und eines schwarzen Niederschlags von pulverigem Selen ein.

Derselbe (1) hat ferner das Verhalten der *Wasserstoffsäuren gegen tellurige Säure* eingehender untersucht und hier wesentliche Verschiedenheiten beobachtet. Chlorwasserstoff wird von der krystallisirten oder amorphen tellurigen Säure unter starker Wärmeentwickelung absorbirt, indem sich eine hellbraune Substanz bildet. Sättigt man dieselbe mit HCl bei —10°, so entspricht die Menge des absorbirten Chlorwasserstoffs der Formel $TeO_2 . 3 HCl$. Eine geringe Erhöhung der Temperatur zerstört jedoch diese Verbindung unter Entwickelung von HCl und es resultirt eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $TeO_2 . 2 HCl$. Erhitzt man diese letztere, so tritt bis gegen 90° keine Veränderung ein; beim stärkeren Erhitzen wird sie aber unter Schmelzen und Wasserabscheidung in Telluroxychlorid $TeOCl_2$ zesetzt, das bei noch höherer Temperatur unter Bildung eines orangerothen Dampfes ein weifses krystallinisches, aus Tellurchlorid $TeCl_4$ bestehendes Sublimat liefert, während im Rückstand amorphe tellurige Säure bleibt. *Bromwasserstoff* wird gleichfalls von der tellurigen Säure aufgenommen; es bilden sich tiefbraun gefärbte, zusammengeballte Krystallflitterchen, welche bei —15° noch mehr BrH binden und dann eine beinahe schwarze jodähnliche krystallisirte Masse bilden, welche der Formel $TeO_2 . 3 HBr$ entspricht. Diese Verbindung ist nur bei —14° beständig, bei Erhöhung der Temperatur geht sie unter Austritt von BrH in die Verbindung $TeO_2 . 2 HBr$ über, welche wie die entsprechende ClH-Verbindung beim Erhitzen auf 300° nach der Gleichung :



$$TeO_2 . 2 HBr = TeOBr_2 + H_2O$$

in Telluroxybromid zersetzt wird. Das eine schwach gelblich gefärbte Masse bildende Oxychlorid schmilzt bei höherer Temperatur zu einer tief gefärbten Flüssigkeit, welche fast schwarze Dämpfe entwickelt. Das so erhaltene krystallinische Sublimat,

(1) Compt. rend. 92, 336 u. 446.

welches gewöhnlich durch etwas Brom gelb gefärbt ist, besteht aus dem Tellurbromid $TeBr_4$, während im Rückstand geschmolzene tellurige Säure enthalten ist. Auch *Jod-* und *Fluorwasserstoff* wirken auf die tellurige Säure unter Wärmeentwickelung ein. Die entstehenden Verbindungen hat Er jedoch noch nicht näher untersucht.

Fr. Becker (1) hat über das *Tellur* und einige seiner Verbindungen Angaben gemacht. Zur Reindarstellung desselben sublimirte Er das rohe Tellur in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom, wobei die Tellurmetalle zurückbleiben, die beim Erhitzen im trockenen Chlorgase unter Bildung von Tellurchlorid zersetzt werden können. Um sich zu überzeugen, ob sich bei der Sublimation im Wasserstoffstrom *Tellurwasserstoff* bildet, was von Löwe (2) behauptet, von Wöhler und Schönlein (3) nicht beobachtet werden konnte, leitete Er das Gas, nachdem es, um das Ueberreifsen von Tellur vollständig zu hindern, mehrere Asbestpfropfen und mehrmals U-förmig gebogene Glasröhren passirt hatte, in Kalilauge, die dann auch sehr bald die charakteristische rothe Färbung des Hydrotellurkaliums annahm, so dafs Er dadurch die Bildung von Tellurwasserstoff als erwiesen betrachtet. In Betreff der Darstellung der *Tellursäure* kann Er die Angabe von Oppenheim (4), dafs durch Behandeln der tellurigen Säure mit Chlor sehr schwer Tellursäure darzustellen sei, bestätigen; aber auch die alte Methode Oppenheim's besitzt einige Uebelstände. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Lösung der tellurigen Säure in Salpetersäure mit Bleihyperoxyd kocht, im Filtrat das Blei durch Schwefelsäure ausfällt, auf dem Wasserbade eindampft, zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure die eingedampfte Masse mit Alkohol und Aether digerirt, den Rückstand in möglichst wenig heifsem Wasser löst und im Vacuum umkrystallisirt. Die Angabe von Berzelius, dafs beim Fällen der tel-

(1) Ann. Chem. **180**, 257. — (2) Jahresber. f. 1853, 363. — (3) Jahresber. f. 1858, 776. — (4) Jahresber. f. 1857, 212.

lurigen Säure mit Schwefelwasserstoff *Tellursulfür* TeS_2, beim Fällen der Tellursäure *Tellursulfid* TeS_3 abgeschieden werden soll, muſs, da nach Seinen Beobachtungen diesen Niederschlägen durch Schwefelkohlenstoff der Schwefel bis auf wenige Procent sich entziehen läſst, dahin berichtigt werden, daſs die durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschläge keine chemische Verbindungen, sondern Gemenge von Tellur und Schwefel in annähernd constanten Verhältnissen sind. Er hält es jedoch für wahrscheinlich, daſs sich am Anfang Schwefelverbindungen des Tellurs bilden; denn wenn man das Einleiten des Schwefelwasserstoffs in die Lösung der tellurigen Säure genauer beobachtet, so sieht man, wie jede Schwefelwasserstoffblase die Ausscheidung eines feinen rothen Niederschlags veranlaſst, welcher sich erst an der Oberfläche der Flüssigkeit schwarz färbt.

J. Pierre und E. Puchot (1) berichten über ein neues *Hydrat der Chlorwasserstoffsäure.* Wenn die gewöhnliche concentrirte Salzsäure des Handels auf sehr niedere Temperatur (—25 bis 30°) abgekühlt wird, so bemerkt man keine krystallinische Abscheidung, wenn man jedoch durch die abgekühlte Säure einen Strom von nahezu trockenem Salzsäuregas hindurch gehen läſst, so bemerkt man, wenn die Temperatur bis auf —21 oder 22° gesunken ist, eine plötzliche Zunahme derselben auf —18° und es beginnt eine reichliche Krystallisation, die durch den Gasstrom genährt wird und wobei sich die Temperatur ohne merkbare Aenderung auf —18° erhält. Die Synthese der Krystalle mit destillirtem Wasser ausgeführt hat ergeben, daſs das Gewicht der abgeschiedenen Krystalle etwa das anderthalbfache des angewandten Wassers beträgt und daſs das Wasser etwa sein gleiches Gewicht Salzsäure aufgenommen hat. Daraus ergiebt sich die Zusammensetzung $HCl + 2H_2O$, die sich denn auch durch die Analyse bestätigt hat. — Die Krystalle sind auſserordentlich wenig haltbar und verbreiten an der Luft dichte weiſse Dämpfe. Nähert sich die umgebende

(1) Compt. rend. 82, 45; Pharm. J. Trans. [3] 6, 745.

Temperatur dem Nullpunkt, so schmelzen sie langsam unter Entwickelung reichlicher Gasblasen. Dabei bleibt die Temperatur beständig auf —18°. Ihre Krystallform konnte nicht näher bestimmt werden, doch scheinen sie den Sodakrystallen ähnlich zu sein.

W. Alexejeff (1) stellt *Bromhydrat* dar, indem Er Mischungen von Brom mit überschüssigem Wasser, oder von Wasser mit überschüssigem Brom abkühlt; die entstehende Verbindung hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $Br . 5 H_2O$; ein Versuch, sie bei —5° zu trocknen, gelang jedoch nicht, da schon bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt.

A. Bertrand (2) empfiehlt zur Darstellung von gasförmiger *Bromwasserstoffsäure,* Bromcalcium mit wenig verdünnter Schwefelsäure (100 Th. $CaBr_2$, 100 Th. H_2SO_4, 50 Th. H_2O) zu destilliren. Unter diesen Umständen soll eine Zersetzung des Bromwasserstoffs in freies Brom nicht eintreten. Ein zweiter Vorschlag Desselben, an Stelle der Schwefelsäure concentrirte Phosphorsäure auf ein alkalisches Bromür einwirken zu lassen, ist schon vor vielen Jahren von Berzelius gemacht worden.

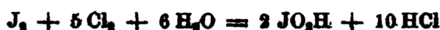
R. W. Emerson Macivor (3) bestreitet auf Grund eigener Versuche die Angaben von Kämmerer (4) über die Bildung der *Ueberbromsäure* bei der Einwirkung von Brom auf Ueberchlorsäure.

Auch P. Muir (5) ist bei Wiederholung Seiner (6) früheren Versuche die Darstellung der *Ueberbromsäure* durch Schütteln von Brom mit wässerigen Lösungen von Ueberchlorsäure nicht mehr gelungen, so dafs Er die Bedingungen, unter denen die Reaction möglich wird, noch nicht für genügend aufgeklärt hält.

H. Zenger (7) macht auf das bisher vernachlässigte Vorkommen von *Jod und Brom in Süfswasserpflanzen* aufmerksam.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1025 (Corresp.). — (2) Compt. rend. 83, 96. — (3) Chem. News 33, 35. — (4) Jahresber. f. 1863, 154. — (5) Chem. Soc. J. 1876, 2, 469. — (6) Jahresber. f. 1874, 210. — (7) Arch. Pharm. [3] 8, 137; Am. Chemist 6, 259; Pharm. J. Trans. [3] 7, 5.

G. Sodini (1) hat den Einflufs der Wassermenge auf die bei der *Einwirkung des Chlors auf Jod* entstehenden Producte festzustellen versucht. Damit alles Jod nach der Gleichung :



$$J_2 + 5 Cl_2 + 6 H_2O = 2 JO_3H + 10 HCl$$

in *Jodsäure* verwandelt werde, müssen auf 1 Th. Jod mindestens 20 Th. Wasser kommen. Bei weniger Wasser verringert sich die Menge Jodsäure, wogegen eine entsprechende Menge Chlorjod auftritt, so dafs bei der theoretisch nöthigen Menge Wasser kaum Spuren von Jodsäure aufzufinden sind.

W. H. Darling (2) weist nach, dafs die durch Alkalien erhaltene sogenannte *farblose Jodtinctur* Jodoform enthält, und dafs ihre Wirksamkeit hauptsächlich dieser Verbindung zuzuschreiben ist.

S. Lupton (3) schlägt zur *Darstellung von Stickstoff* vor, Luft mit Ammoniakgas gemengt über glühendes Kupfer zu leiten. Das durch den Sauerstoff der Luft gebildete Kupferoxyd wird durch den Wasserstoff des Ammoniaks wieder reducirt, so dafs der Procefs beliebig lange fortgesetzt werden kann. Ein zu diesem Versuche passendes Gemenge von Luft und Ammoniak erhält man leicht, wenn man die Luft vorher durch eine concentrirte Lösung von wässerigem Ammoniak hindurchstreichen läfst.

Nach einer Beobachtung von Knapp (4) erhält man reinen *Stickstoff* sehr leicht durch schwaches Erhitzen einer concentrirten Lösung gleicher Aequivalente Chlorammonium und salpetrigs. Natron in Wasser.

G. Hüfner (5) hat durch Versuche dargethan, dafs der *Stickstoff* der bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Stoffe auftretenden Gase kein Product eines Oxydationsprocesses, sondern lediglich ein Eindringling von Aufsen sei, zugelassen durch die Unsicherheit und Unzuverlässigkeit der benutzten, wenn gleich sehr dicken Kautschukverbindungen.

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 321; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1126 (Corresp.). — (2) Pharm. J, Trans. [3] **7**, 42. — (3) Chem. News **33**, 90. — (4) N. Rep. Pharm. **25**, 310. — (5) J. pr. Chem. [2] **13**, 292.

Barré (1) macht auf die *Entwickelung von Ammoniak*, welche man *beim Zerbrechen von Stahlstäben* beobachtet, aufmerksam. Daubrée (2) erinnert dabei an die von Fremy (3) gemachten Beobachtungen über die Gegenwart des Stickstoffs im Stahl.

E. H. Jenkins (4) hat die Gröſse der Absorption von *Ammoniakgas durch schwefels. Kalk* unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen versucht und zu diesem Zwecke das in einem weiten Glasrohr enthaltene Calciumsulfat der 5 stündigen Einwirkung eines trockenen Ammoniakgasstromes ausgesetzt. Anhydrit zeigte sich dabei weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 50 und 100° der geringsten Absorption durch Ammoniak fähig und in gleicher Weise verhalten sich natürlicher Gyps, sowie kalt oder heiſs gefällter schwefels. Kalk mit ihrem normalen Krystallwassergehalt. Wenn jedoch diese Substanzen durch gelindes Erwärmen einen Theil ihres Wassers verloren hatten, so absorbirten sie, wenn auch unbedeutend, Ammoniak. Natürlicher Gyps mit

20·7	Proc.	Wassergehalt	absorbirte	bei	gewöhnl.	Temp.	0·00	Proc. NH_3.
12·2	„	„	„	„	„	„	0·05	„ „
5·9	„	„	„	„	„	„	0·66	„ „
0·7	„	„	„	„	„	„	2·37	„ „
Kalt gefällter $CaSO_4$ mit :								
17·8	„	„	„	„	„	„	0·00	„ „
6·8	„	„	„	„	„	„	0·00	„ „
1·4	„	„	„	„	„	„	2·31	„ „
Heiſs gefällter $CaSO_4$ mit :								
18·3	„	„	„	„	„	„	0·00	„ „
0·9	„	„	„	„	„	„	1·70	„ „

Durch Zunahme der Temperatur wird die Absorption vergröſsert.

O. Wachsmuth (5) hat, da die gebräuchlichen Tabellen über den *Ammoniakgehalt des Salmiakgeistes* von verschiedener Concentration nicht übereinstimmen aufs Neue Versuche in

(1) Compt. rend. 82, 1178. — (2) Compt. rend. 82, 1179. — (3) Jahresber. f. 1861, 301. — (4) J. pr. Chem. [2] 13, 239. — (5) Arch. Pharm. [3] 8, 510.

dieser Richtung angestellt. Wird Wasser von 0° möglichst mit Ammoniak gesättigt, so verdoppelt es nahezu sein Volumen und das erhaltene Product besitzt ein spec. Gew. von 0·866. Der Gewichtsgehalt dieser Flüssigkeit an Ammoniakgas beträgt 47·55 Proc., oder 1 g Wasser hat 0·906 g = 1193 cbcm NH_3 aufgenommen. Aus dieser starken Ammoniakflüssigkeit wurden nun durch Verdünnen mit Wasser die schwächeren Grade dargestellt, deren spec. Gew. bestimmt und daraus folgende Tabelle abgeleitet, welche im Auszug hier folgt :

Spec. Gew. bei 12°	1 k enthält NH_3 in g	1 l enthält NH_3 in g	1 l besteht aus Wasser in cbcm	1 l besteht aus verflüssigtem Ammoniak in cbcm
0·870	384·4	334·5	535·5	464·5
0·880	347·2	305·5	574·5	425·5
0·890	311·6	277·3	612·7	387·3
0·900	277·3	249·5	650·5	349·5
0·910	244·9	222·8	687·2	312·8
0·920	213·4	196·3	723·7	276·3
0·930	182·9	170·1	759·9	240·1
0·940	152·9	143·7	796·3	203·7
0·950	124·2	118·0	832·0	168·0
0·960	97·0	93·1	866·9	133·1
0·970	70·2	68·0	902·0	98·0
0·980	45·3	44·3	935·7	64·3
0·990	21·0	20·7	969·3	30·7

Die beiden letzten Columnen sind von Interesse in der Eisfabrikation, da der Cubikinhalt der zur Condensation des Ammoniaks dienenden Schlangenröhren zu der Menge des Salmiakgeistes im Kessel und dem Concentrationsgrade in einem gewissen Verhältnifs steht.

Th. Schlösing (1) hat Seine (2) Versuche über die Vertheilung des *Ammoniaks auf die natürlichen Wässer und die*

(1) Compt. rend. **82**, 747. — (2) Jahresber. f. 1875, 168.

Atmosphäre fortgesetzt und ist dabei zu interessanten Folgerungen gelangt. Zwischen der Quantität Ammoniak in 1 cbm Luft und derjenigen in 1 l Wasser existirt für dieselbe Temperatur ein constantes Verhältnifs, welches sich durch die Gleichung:

$$r = \frac{\text{Ammoniak in 1 cbm Luft}}{\text{Ammoniak in 1 l Wasser}}$$

ausdrücken läfst und wofür Er für jeden Grad zwischen 0 und 26° folgende Werthe berechnet:

0° = 0·004	7° = 0·0063	14° = 0·0151	21° = 0·0284
1° = 0·0041	8° = 0·0072	15° = 0·0166	22° = 0·0310
2° = 0·0042	9° = 0·0083	16° = 0·0184	23° = 0·0339
3° = 0·0044	10° = 0·0095	17° = 0·0202	24° = 0·0368
4° = 0·0046	11° = 0·0108	18° = 0·0222	25° = 0·0398
5° = 0·0050	12° = 0·0122	19° = 0·0242	26° = 0·0438.
6° = 0·0055	13° = 0·0136	20° = 0·0263	

Mittelst dieser Tabelle lassen sich höchst wichtige Fragen, wie die Vertheilung des Ammoniaks auf die Luft, den Regen, Nebel, Schnee u. s. w. lösen, z. B. eine Masse Luft von der Temperatur T, mit Flüssigkeit gesättigt, enthält A mg Ammoniak im Cubikmeter; sie erniedrigt ihre Temperatur auf t^0 und es erfolgt eine Condensation von γ Volumen Wasser in 1 cbcm. Wie viel Ammoniak enthält das condensirte Wasser, wie viel bleibt in der Luft zurück? Diese Frage ist keine andere als nach der Menge Ammoniak, welche bei einem bestimmten Ammoniakgehalt der Luft in einem Regen oder Schnee enthalten ist. Ist x die Quantität Ammoniak, die in der Menge Wasser v enthalten ist, so wird 1 l dieses Wassers $\frac{x}{v}$ enthalten, andererseits ist die in der Luft verbleibende Quantität Ammoniak = A—x; man hat daher $r = \frac{A-x}{\frac{x}{\gamma}}$, wobei r den Werth ausdrückt, welcher in der obigen Tabelle der Temperatur t entspricht. Daraus berechnet sich

$$x = \frac{v}{v+r} \quad \text{und} \quad A - x = \frac{r}{v+r}.$$

Schlösing hat nun diese Berechnung für fünf verschiedene Fälle, unter welchen aus 1 cbm mit Wasserdampf gesättigter Luft 1 g Wasser niedergeschlagen wird, ausgeführt und gefunden, daſs das von dieser Menge Wasser zurückgehaltene Ammoniak rasch wächst in dem Maſse, als sich die Temperatur erniedrigt, daſs man sich aber täuscht, wenn man annimmt, daſs das Ammoniak einer Wolke sich beinahe gänzlich in dem Regen vorfinde, oder daſs der Regen aus den Luftschichten, welche er durchfällt, alles Ammoniak aufnehme.

In einer zweiten Mittheilung (1) zeigt Er die Anwendbarkeit dieser Gesetze auch auf andere atmosphärische Niederschläge, wie Thau und Nebel, und hebt als einen weiteren Beweis der Richtigkeit derselben die Thatsache hervor, daſs die Regen im Winter trotz des geringeren Ammoniakgehalts der Luft reicher an Ammoniak sind, als wie die des Sommers. In einer dritten Mittheilung (2) endlich hat Er Seine Versuche auch auf den Schnee ausgedehnt und hier findet Er das bemerkenswerthe Resultat, daſs derselbe im festen trockenen Zustand kein Ammoniak auflöst, und daſs der häufig im Schnee gefundene Ammoniakgehalt von dem Wasser herrührt, mit welchem derselbe gewöhnlich durchdrungen ist. Bis 0° nimmt das condensirte Wasser einen mit der sinkenden Temperatur rasch zunehmenden Betrag von Ammoniak aus der Atmosphäre, unter 0° wird aber dieses Verhältniſs unterbrochen, das Wasser schlägt sich allein nieder, während das Ammoniak in der Atmosphäre bleibt.

A. Houzeau (3) hat beobachtet, daſs unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes der *Ammoniakgehalt natürlicher Wasser* sehr rasch abnimmt und nach länger dauernder Insolation gänzlich verschwindet.

L. Studdert (4) hat den Gehalt der *Straſsenwässer* Dublin's an *freiem und albuminösem Ammoniak* nach der Methode von Wanklyn und Chapman (5) bestimmt.

(1) Compt. rend. **82**, 846. — (2) Compt. rend. **82**, 969. — (3) Compt. rend. **82**, 525. — (4) Am. Chemist **6**, 431. — (5) Jahresber. f. 1867, 827.

G. Tissandier (1) hat die beim Verdunsten meteorischer Wässer unter dem Mikroskop sich zeigenden *Krystalle* (2) näher beschrieben und durch Abbildungen erläutert. Die Krystalle, welche nach Ihm von *Ammoniumnitrat* herrühren, sind aufserordentlich mannigfaltig geformt und hält Er diese Verschiedenheit der Formen bedingt durch die gleichzeitige Gegenwart organischer Substanzen, da künstlich dargestellte sehr verdünnte Ammoniumnitratlösungen verdunstet immer nur einerlei Krystalle unter dem Mikroskop erkennen lassen.

L. Thompson (3) hat vergeblich versucht in dem *Wasser der Themse* einen Gehalt an *Nitriten* nachzuweisen.

Berthelot (4) hat über die Zersetzung des *Ammoniumnitrats* durch die Hitze und über die Flüchtigkeit der Ammoniaksalze Versuche angestellt. Das salpeters. Ammoniak schmilzt gegen 152° (der Schmelzpunkt läfst sich wegen des gebildeten Wassers nicht genau bestimmen), aber erst gegen 210° beginnt es sich hinlänglich rasch zu zersetzen; die Zersetzung wird immer lebhafter, in dem Mafse, als die Temperatur durch Wärmezufuhr gesteigert wird, ohne dafs jedoch die Temperatur zwischen 200 und 300° einen constanten Punkt erreicht. Dabei ist jedoch die Menge des gebildeten Stickoxyduls immer unterhalb den Zahlen der Theorie, weil stets eine grofse Menge des Nitrats als solches verflüchtigt wird. Man kann sogar das Ammoniumnitrat ohne erhebliche Zersetzung sublimiren, wenn man das vorher geschmolzene Salz in eine Schale bringt, die man mit Filtrirpapier verschliefst und darüber einen Cylinder aus stärkerem Papier, der mit groben Glasstücken gefüllt ist, anbringt. Beim vorsichtigen Erhitzen auf dem Sandbade, nicht über 190 bis 200°, sublimirt dasselbe in schönen glänzenden Krystallen, welche sich an die Wände der Schale oder an die untere Seite des Papiers anlegen. Ein Theil dringt selbst durch das Papier und condensirt sich als ein weifser Anflug. Da die

(1) Compt. rend. 82, 388. — (2) Jahresber. f. 1875, 154. — (3) Am. Chemist 7, 61. — (4) Compt. rend. 82, 932.

Temperatur des so durchdrungenen Papiers über 130° steigen kann, ohne dafs es merkbar verändert wird, so schliefst Er daraus, dafs sich das Ammoniumnitrat als Ganzes verflüchtige und sich nicht in Seine Bestandtheile HNO_3 und NH_3 zerlege. Wäre dieses der Fall, so liefse sich nicht verstehen, wie sich das Papier bei einer so hohen Temperatur in Berührung mit dem Salpetersäurehydrat befinden könne, ohne augenblicklich zerstört zu werden.

P. Schweitzer (1) hat beim Erhitzen des neutralen Ammoniumsulfats die Bildung mehrerer sauren Salze beobachtet. *Ammoniumdisulfat* $NH_4H . SO_4$ entsteht, wenn das neutrale Salz so lange erhitzt wird, bis die dicke teigige Masse aufhört Ammoniak zu verlieren. *Biammoniumtrisulfat* $(NH_4)_2H_4(SO_4)_3$ bildet sich, wenn das vorhergehende Salz stärker erhitzt wird, bis das anfangs eintretende Aufblähen nachgelassen hat und etwa 3 g sich verflüchtigt haben. Bei Anwendung einer etwas niederen Temperatur gelang es Ihm, ein drittes Product zu erhalten, dessen Analysen zur Formel eines *Tetraammoniumtrisulfats* $(NH_4)_4H_2(SO_4)_3$ führten.

F. Meifsner (2) hat über die basischen Salze der *Salpetersäure* und *salpetrigen Säure*, von welchen Er durch Einwirkung von Jodäthyl zu den mehrbasischen Aethern der beiden Säuren zu gelangen suchte, da Ihm die Darstellung von *Nitrylchlorid* NO_2Cl nach den Angaben von Odet und Vignon (3), Schiff (4) und Williamson (5) auf keine Weise gelingen wollte, ausführlichere Mittheilung gemacht. Das *fünfbasische Bleinitrat*, das durch Fällen von neutralem Salz mit Ammoniak erhalten wird, besitzt nach der von Ihm bestätigten Angabe Berzelius' die Zusammensetzung NO_6HPb_3 und leitet sich daher von dem Orthohydrat der Salpetersäure $N(OH)_5$ ab. Es ist :



$$N(O_2Pb) . (O_2Pb) . O\text{-}Pb\text{-}OH$$

(1) Am. Chemist 7, 42. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 26. — (3) Jahresber. f. 1870, 275. — (4) Jahresber. f. 1857, 104. — (5) Jahresber. f. 1854, 307.

oder wasserfrei :



$$N(O_2Pb)(O_2Pb)O\text{-}Pb\text{-}O\text{-}Pb\text{-}O(PbO_2)(PbO_2)N.$$

Mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 170⁰ erhitzt bildet es nicht den fünfbasischen Salpetersäureäthylester, sondern es wird unter Bildung von Aethyläther und Bleijodid in neutrales Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ neben wenig dreibasischem Bleinitrat übergeführt. — Von den *basischen Bleinitriten* hat Er vorzugsweise das rothe Nitrit von Berzelius, Chevreul und Peligot als viertelsalpetrigs. Bleioxyd NO_4HPb_2 bezeichnet und das gelbe Nitrit von denselben Chemikern als halbuntersalpeters. oder halbsalpetrigs. Bleioxyd NO_3HPb bezeichnet, näher untersucht, beide aber von anderer Zusammensetzung gefunden. Das rothe basische Bleinitrit, welches nach Berzelius durch 12-stündiges Kochen von 1 Th. Bleinitrat mit $1^1/_2$ Th. granulirtem Blei und 50 Th. Wasser und mehrmaliges Umkrystallisiren aus ausgekochtem, ganz kohlensäurefreiem Wasser bereitet wurde, ergab die Zusammensetzung $N_2O_6Pb_3 . H_2O$. — Das gelbe basische Bleinitrit, das sich beim Digeriren von 100 Th. Bleinitrat mit 78 Th. Blei und Wasser bei 70 bis 75⁰ bildet, zeigte sich nach der Formel $N_2O_5Pb_2 . 3\,H_2O$ oder $NO_3PbH . OH_2$ zusammengesetzt.

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das rothe Nitrit wird nicht der zu erwartende dreibasische Salpetrigsäureester, sondern Aethyläther und das gelbe basische Nitrit neben neutralem Nitrit gebildet. Beim Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des gelben Bleinitrits entsteht nach vollständiger Abscheidung der überschüssigen Base eine gelbe Lösung, welche das neutrale Bleinitrit N_2O_4Pb enthält, die jedoch so leicht zersetzbar ist, dafs es daraus im festen Zustand nicht erhalten werden kann. Beim Abdampfen in gelinder Wärme krystallisirt daraus ein weifses Nitrit in seideglänzenden Blättchen von der Zusammensetzung $3\,N_2O_3 . 4\,PbO + 2\,H_2O$ und in der Mutterlauge befindet sich neutrales Bleinitrat. Wird die Lösung des neutralen Nitrits bis zum Kochen erhitzt, so bildet sich nur Nitrat, indem ein farbloses Gas, wahrscheinlich Stickstoff entweicht. Bezieht man bei allen erwähnten Bleinitriten den Bleioxydgehalt auf $3\,N_2O_3$, so erhält man folgende Reihe :

$3\,N_2O_3 \cdot 3\,PbO$ = neutrales Nitrit
$3\,N_2O_3 \cdot 4\,PbO$ = weifses Nitrit,
$3\,N_2O_3 \cdot 6\,PbO$ = gelbes Nitrit,
$3\,N_2O_3 \cdot 9\,PbO$ = rothes Nitrit,

T. L. Phipson (1) theilt einige Versuche mit, welche aufs Neue die von Meusel (2) vermuthete Umwandlung der *Nitrate in Nitrite* durch Bacterien beweisen.

E. Griefsmayer (3) hat bei Gelegenheit einiger Beobachtungen über das Vorkommen von *Ozon* und *Wasserstoffsuperoxyd* in frisch gepflückten und mit Wasser zerriebenen Ahornblättern auf die darauf bezüglichen Arbeiten Schönbein's (4), besonders auf eine Abhandlung mit dem Titel: „Ueber die *Umwandlung der Nitrate in Nitrite* durch Conferven und andere organische Gebilde", hingewiesen mit der Bemerkung, dafs unter diesen organischen Gebilden Schönbein „Bacterien" versteht, so dafs bei dem bekannten Prioritätsstreit dieser Autor nicht übersehen werden dürfe.

Auch E. Schaer (5) ist der Meinung, dafs die Arbeiten von Schönbein eine eingehendere Berücksichtigung verdienen, und dafs sie durch weiteren Ausbau zu richtiger Deutung mancher wichtiger Naturvorgänge, wie Keimung, pflanzliche und thierische Respiration u. s. w. nicht wenig beitragen würden.

E. Reichardt (6) hat gefunden, dafs eine Partie *Phosphor*, welche ohne Wahrnehmung besonderer Umstände in die schwarze Modification übergegangen war, kein Arsen enthielt, somit ein Arsengehalt nicht als Mitursache dieser eigenthümlichen Veränderung angesehen werden darf. In einem in letzter Zeit bezogenen Stangenphosphor konnte Er dagegen nicht weniger als 3·5 Proc. Arsen auffinden, und dieser arsenhaltige Phosphor besitzt allerdings eine viel geringere Haltbarkeit für die wachsähnliche Modification; sehr bald wird er weifs oder bei einigermafsen Lichteinwirkung roth.

(1) Chem. News **34**, 83; N. Arch. ph. nat. **57**, 87. — (2) Jahresber. f. 1875, 172 u. 898. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 835. — (4) Jahresber. f. 1868, 179. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1068. — (6) Arch. Pharm. [3] **9**, 442.

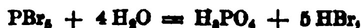
W. R. H. (?) (1) hat über die Darstellung und Eigenschaften des *Phosphorwasserstoffs* PH_3 einige kleine Notizen veröffentlicht. Außer mittelst Zersetzung des Jodphosphoniums durch Wasser erhält man denselben auch noch rein bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phosphor in alkoholischer Lösung. Wässerige oder alkoholische Lösungen von Ammoniak geben nur Spuren von Phosphorwasserstoff. Ein Zusatz von Glycerin verhindert nicht die Bildung des selbstentzündlichen Gases bei der Einwirkung von wässerigem Alkali auf Phosphor. Der Phosphorwasserstoff reducirt außerordentlich energisch die Schwefelsäure, ohne anfangs eine sichtbare Veränderung hervorzubringen; erst wenn die Säure damit gesättigt ist, erhitzt sie sich plötzlich so stark, daß eine Entzündung des Phosphorwasserstoffs eintritt. Wird für Abkühlung Sorge getragen, so scheidet sich Schwefel ab und es bildet sich schweflige Säure. Mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilbercyanid zusammengebracht entsteht ein gelber, äußerst lichtempfindlicher Niederschlag, welcher Quecksilber, Cyan, Phosphor und Wasserstoff enthält. Ein ähnlicher, aber rothbraun gefärbter, noch veränderlicherer Niederschlag wird nach Ihm (2) in einer alkoholischen *Quecksilbercyanid*lösung durch *Arsenwasserstoff* hervorgebracht. Ein noch energerischer reducirender Körper ist der *Antimonwasserstoff*, welcher aus dem Quecksilbercyanid nur metallisches Quecksilber niederschlägt.

K. Lissenko (3) glaubt, daß die Bildung von *Jodphosphonium* bei der Zersetzung von Jodphosphor durch Wasser durch die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf unterphosphorige Säure erfolge und führt für diese Ansicht folgende Versuche an. Durch Sättigen geschmolzener unterphosphoriger Säure mit Jodwasserstoff unter Abkühlung erhält man ein Product, das beim Erwärmen im Kohlensäurestrom nichtentzündliches Phosphorwasserstoffgas, Jodphosphonium und Jodwasser-

(1) Chem. News **34**, 14, 67, 167. — (2) Chem. News **34**, 167. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1313 (Corresp.).

stoff abscheidet, während Phosphorsäure zurückbleibt. Löst man 1 Th. Phosphor und 2 Th. Jod (was der Verbindung P_4J_8 annähernd entspricht) in Schwefelkohlenstoff (1) und destillirt die Flüssigkeit ab, so bleibt eine rothe Masse zurück, die keine bestimmte chemische Verbindung, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen ist. Mit Wasser übergossen wird der Geruch nach Phosphorwasserstoff wahrgenommen und es tritt anfangs nur unterphosphorige Säure, später nach langem Stehen auch Phosphorsäure auf. Was endlich den rothen Rückstand, der bei der Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor erhalten wird, anbetrifft, so nähert er sich in seinen Eigenschaften dem gelben starren Phosphorwasserstoff, denn 1) entwickelt er ein Gas beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, das Silberlösung reducirt, 2) löst er sich fast ohne Rückstand in Kalilauge und 3) entzündet er sich mit rauchender Salpetersäure.

G. F. H. Markoe (2) hat eine neue Methode der *Phosphorsäuredarstellung* angegeben, welche darauf beruht, dafs man der Mischung von Phosphor und Salpetersäure eine kleine Menge Brom oder besser Brom und Jod zusetzt. Es bildet sich zunächst Phosphorpentabromid, welch letzteres durch das vorhandene Wasser zersetzt wird in Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure:



$$PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr,$$

die Bromwasserstoffsäure wird aber sofort durch die Salpetersäure wieder zersetzt unter Bildung von freiem Brom, Stickoxyd und Wasser :



$$6HBr + 2HNO_3 = 3Br_2 + 4H_2O + 2NO,$$

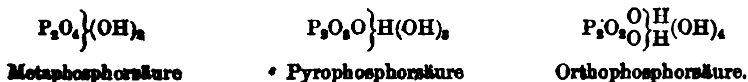
das freie Brom wirkt wieder auf neue Mengen Phosphor ein, indem sich der Procefs in derselben Weise wiederholt. Als ein passendes Verhältnifs der einzelnen Bestandtheile empfiehlt Er 1 Th. Phosphor, 6 Th. Salpetersäure von 1·42 sp. G., 1 Th. Wasser und so viel Brom, dafs auf 50 Th. Phosphor etwa

(1) In der oben citirten Correspondenz steht „Schwefelwasserstoff". — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 531.

1 Th. kommt. Man bringt zuerst den Phosphor mit der Salpetersäure und Wasser zusammen und läfst das Brom tropfenweise und unter Abkühlung zufliefsen, um eine zu heftige Reaction und dadurch herbeigeführte Explosion zu vermeiden. Noch sicherer vermeidet man die letztere, wenn man eine dreimal so große Wassermenge anwendet und zuerst Phosphor und Brom zusammenbringt und dann erst die Salpetersäure hinzufügt.

Auch E. B. Shuttleworth (1) hat Vorschläge zur Darstellung gröfserer Mengen von *Phosphorsäure aus Phosphor* gemacht, ohne jedoch wesentlich neue Gesichtspunkte zu bringen.

R. Rother (2) hat über die *Basicität der Phosphorsäuren* theoretische Betrachtungen angestellt, welche an die veralteten Anschauungen der Typentheorie erinnern. Er nimmt an, die drei Phosphorsäuren (Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure) enthalten das zweiwerthige Radical P_2O_4, in zwei Fällen in Verbindung mit typischem Wasserstoff und Hydroxyl, in einem Fall ganz verbunden mit Hydroxyl, etwa wie es folgende Formeln veranschaulichen sollen :



$P_2O_4\}(OH)_2$	$P_2O_4O\}H(OH)_3$	$P_2O_4{O \atop O}\}{H \atop H}(OH)_4$
Metaphosphorsäure	Pyrophosphorsäure	Orthophosphorsäure.

Der typische Wasserstoff, durch das Phosphoratom des Radicals direct beeinflufst, kann nicht die Function der Hydroxylgruppe ausüben, besitzt daher auch keine salzbildende Eigenschaft; er kann jedoch unter gewissen Umständen durch Metalle vertreten werden. Danach würde man, wenn man diesen typischen Wasserstoff ignorirt, die Metaphosphorsäure als zweibasisch, die Pyrophosphorsäure als dreibasisch, die Orthophosphorsäure als vierbasisch zu betrachten haben. Legt man jedoch auch diesem Wasserstoff den vollen Werth der Vertretbarkeit bei, so erscheint die Metaphosphorsäure zweibasisch, die Pyrophosphorsäure vierbasisch und die Orthophosphorsäure sechsbasisch.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 684. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 747.

C. Ramelsberg (1) bestätigt die Angaben von K. Kraut (2) über die Zusammensetzung des phosphorigs. Baryts = $HBaPO_3$ und dessen Gehalt an phosphorsaurem Baryt, und zwar wie Er glaubt an dem sauren Salz $H_4BaP_2O_8$. Er hat sich ferner durch neue Versuche überzeugt, dafs auch das Baryumsalz, wie die übrigen Salze der phosphorigen Säure, beim Glühen aufser Wasserstoff und Pyrophosphat auch Phosphorbaryum liefert, so dafs dadurch ein lang bestandener Irrthum über die Zusammensetzung der phosphorigs. Erdalkalien und des Nickels, sowie die abnormen Erscheinungen bei der Analyse des Magnesium- und Zinksalzes aufgeklärt ist.

A. Geuther (3) wendet sich in einer ausführlichen Abhandlung über die Constitution der *phosphorigen* und *unterphosphorigen Säure* gegen die Auffassung der ersteren als $OPH(OH)_2$, welche von Michaelis und Ananoff (4) in Folge der bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf phosphenylige Säure und des Phosphenyltetrachlorids auf phosphorige Säure eintretenden Reactionen geltend gemacht worden ist. Was die erstere Reaction anbelange, so treffe der daraus gezogene Schlufs nur dann zu, wenn Phosphorpentachlorid auf Hydroxylverbindungen immer nur so einwirke, dafs es unter Bildung von Salzsäure und dem entsprechenden Chlorid jener Verbindungen in Phosphoroxychlorid verwandelt werde; diefs sei aber keineswegs immer der Fall, sondern es verhalte sich zuweilen auch wie ein Gemenge von Phosphorchlorür und Chlor, von welchen das letztere zunächst allein zur Wirkung gelange, besonders dann, wenn Abkömmlinge des dreiwerthigen in solche des fünfwerthigen Phosphors übergeführt werden (vergl. dies. Bericht, S. 207). Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure habe daher nicht die geringste Beweiskraft für die Annahme, die Formel der phosphorigen Säure sei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1577; Berl. Acad. Ber. 1876, 587. — (2) Jahresber. f. 1875, 198. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft 116. — (4) Jahresber. f. 1874, 226 u. 857.

$OPH(OH)_2$, indem die stattfindende Reaction ganz gut nach folgenden Gleichungen erklärt werden könne :



$$\overset{III}{P}(C_6H_5)(OH)_2 + PCl_3Cl_2 = \overset{V}{O}P(C_6H_5)ClOH + PCl_3 + HCl;$$



$$\overset{V}{O}P(C_6H_5)ClOH + PCl_5 = \overset{V}{O}P(C_6H_5)Cl_2 + POCl_3 + HCl.$$

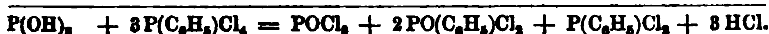
Aber auch die zweite Reaction lasse sich erklären ohne die Annahme der Formel $OPH(OH)_2$ nothwendig zu machen. Berücksichtige man, dafs das Phosphenyltetrachlorid beim Erhitzen in Chlor und Dichlorid zerfalle, so habe man folgende Gleichungen :



$$P(OH)_3 + P(C_6H_5)Cl_2Cl_2 = PO(OH)_2Cl + P(C_6H_5)Cl_2 + HCl;$$



$$PO(OH)_2Cl + 2P(C_6H_5)Cl_4 = POCl_3 + 2PO(C_6H_5)Cl_2 + 2HCl;$$



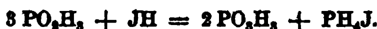
$$P(OH)_3 + 3P(C_6H_5)Cl_4 = POCl_3 + 2PO(C_6H_5)Cl_2 + P(C_6H_5)Cl_2 + 3HCl.$$

In Betreff der Angaben von Michaelis (1) über die Zersetzung von Phosphorchlorür durch Wasser, dafs bei Anwendung von Wasser von gewöhnlicher Temperatur eine geringe Abscheidung von Phosphor eintrete, hat Geuther gefunden, dafs diefs nur bei unreinem arsenchlorürhaltigem Phosphorchlorür der Fall sei, und dafs der ausgeschiedene Körper nicht aus Phosphor, sondern aus Arsen bestehe. Zur Widerlegung des bedeutendsten Einwands, welcher gegen die Formel $P(OH)_3$ geltend gemacht worden sei, dafs von den drei Hydroxylwasserstoffen nur zwei gegen Wasserstoff leicht austauschbar seien, nicht aber auch der dritte, glaubt Er das Verhalten analoger Verbindungen zu Rath ziehen zu müssen, und führt als solche die Borsäure und die dreibasische Phosphorsäure an, bei welchen beiden Säuren die drei Wasserstoffatome ebenfalls nicht gleich leicht durch Metalle ersetzbar sind, wie die beständigsten Verbindungen PO_4HNa_2 und $B_4O_7Na_2$ beweisen. Man könne wohl ganz allgemein sagen, dafs die Neigung der mehrbasischen Säuren, ihren Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszutauschen, in dem Mafse abnehmen, als sich die Anzahl der Hydroxylgruppen

(1) Jahresber. f. 1875, 176.

durch ihren Uebergang in Metalloxylgruppen verminderе. Dazu komme noch der Umstand, dafs die phosphorige Säure, wenn ihr die Formel $P(OH)_3$ zukomme, eine „Perhydroxylsäure“ sei, welche im Allgemeinen keine Neigung haben sämmtlichen Hydroxylwasserstoff gegen Metalle auszutauschen, sondern unter Wasseraustritt in hydroxylärmere Säuren überzugehen pflegen; eine Umsetzung, welche die phosphorige Säure allerdings nicht verträgt. Für die *unterphosphorige Säure* kommt Er durch die Analogie mit der von Frankland (1) dargestellten krystallinischen Borverbindung $BC_2H_5(OH)_2$ zu dem Schlufs, dafs in derselben gleichfalls dreiwerthiger Phosphor und ihre Formel $PH(OH)_2$ auzunehmen sei. Auch hier ergebe sich aus der Unmöglichkeit, allen Hydroxylwasserstoff durch Metalle zu ersetzen, keineswegs die Berechtigung, fünfwerthigen Phosphor in ihr anzunehmen.

A. L. Ponndorf (2) hat das Verhalten der *unterphosphorigen Säure* verschiedenen Substanzen gegenüber untersucht. *Jodwasserstoff* wirkt heftig unter Bildung von phosphoriger Säure und Phosphorwasserstoff ein :



$$3\,PO_2H_3 + JH = 2\,PO_3H_3 + PH_4J.$$

Chlorwasserstoff übt dagegen selbst bei 100° keine Wirkung auf dieselbe aus. Durch *Schwefligsäureanhydrid* wird sie unter Abscheidung von Schwefel zu phosphoriger Säure oxydirt :



$$2\,PO_2H_3 + SO_2 = 2\,PO_3H_3 + S.$$

Das gleichzeitige Auftreten von Schwefelwasserstoff ist der Einwirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf unzersetzte unterphosphorige Säure und die bei dieser Reaction gleichfalls entstehende Phosphorsäure der weiteren Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf phosphorige Säure zuzuschreiben, wie von Ihm durch besondere Versuche nachgewiesen wird. Auch Phosphorwasserstoff wird von Schwefel bei 100° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelphosphor angegriffen. *Wasser-*

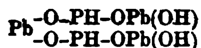
(1) Jahresber. f. 1862, 394. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft S. 45.

stoff im statu nascendi, sowohl aus saurer wie aus alkalischer Lösung entwickelt, ist ohne reducirende Wirkung auf dieselbe. Zur Feststellung der Basicität der unterphosphorigen Säure und zur Entscheidung der Frage, ob dieselbe sich von dreiwerthigem oder fünfwerthigem Phosphor ableite und ob ihre Constitution $PH(OH)_2$ oder $OPH_2(OH)$ anzunehmen sei, hat Er das gewöhnliche Bleihypophosphit mit Bleioxydhydrat längere Zeit gekocht und dadurch ein gelblich-graues krystallinisches Pulver erhalten, das sich unter dem Mikroscop als vollkommen homogen aus durchsichtigen nadelförmigen Krystallen bestehend erwies und die Zusammensetzung :



$$P_2O_6H_4Pb_3$$

besafs. Er folgert aus der Existenz dieses basischen Bleisalzes, dem Er die Constitutionsformel :



$$Pb\begin{matrix}-O-PH-OPb(OH)\\-O-PH-OPb(OH)\end{matrix}$$

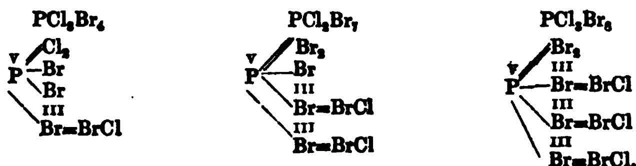
beilegt, dafs in der unterphosphorigen Säure dreiwerthiger Phosphor mit zwei Hydroxylgruppen und einem Wasserstoffatom verbunden anzunehmen sei. Ferner hat Er Versuche zur Darstellung des Aethers der unterphosphorigen Säure angestellt und zu diesem Ende Jodäthyl auf unterphosphorigs. Natrium, Baryum und Blei, jedoch ohne Erfolg, einwirken lassen. Das gleiche war der Fall bei der Einwirkung von Schwefeläthyl auf das Bleisalz der unterphosphorigen Säure und bei der Einwirkung eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure auf unterphosphorigs. Natrium. Bei letzterer begann, nachdem die Flüssigkeit abdestillirt war, eine so heftige Gasentwicklung, dafs in Folge derselben die Retorte explodirte. Auch das Verhalten des Phosphors und Zweifach-Jodphosphors gegen Natriumalkoholat wurde von Ihm einer genaueren Untersuchung unterzogen. Im ersteren Falle sind die Reactionsproducte dieselben, wie bei Anwendung von Natronhydrat. Es bildet sich Phosphorwasserstoff und unterphosphorigs. Salz. Bei der Einwirkung von PJ_2 auf Natriumalkoholat konnte Phosphor, Jodäthyl, Phosphorigsäureäther, Jodnatrium, phosphorigs. und unterphosphorigs. Natrium nachgewiesen werden. Von der Bildung einer Aethyl-

verbindung der unterphosphorigen Säure zeigte sich jedoch keine Spur.

Patrouillard (1) hat über die Eigenschaften und Verunreinigungen der *Hypophosphite des Natriums und Calciums* einige nichts Neues enthaltende Angaben gemacht.

Ira Remsen (2) hat die leichte Ueberführung des *Phosphortrichlorids* PCl_3 in *Phosphoroxychlorid* $POCl_3$ mittelst Ozons experimentell nachgewiesen und diefs für einen weiteren Beweis der Fünfwerthigkeit des Phosphors angeführt.

A. Geuther (3) hat über die Constitution der durch Einwirkung von Brom auf Phosphortrichlorid entstehenden *Phosphorbromchloride*, sowie über *Molekülverbindungen* im Allgemeinen ausführliche Betrachtungen angestellt. Indem in Betreff des näheren Inhalts derselben auf die Abhandlung selbst verwiesen werden mufs, sei hier noch kurz erwähnt, dafs Er die Bromchloride als molekulare Additionsproducte nicht anerkennt, sondern dieselben unter Annahme von mehrwerthigem Chlor und Brom ebenfalls als atomistische Verbindungen betrachtet, wie es folgende Formeln ausdrücken sollen :



E. Chambon (4) hat beobachtet, dafs das von Menschutkin (5) bei der Einwirkung von Brom auf Aethylphosphorigsäurechlorür erhaltene *Phosphoroxybromchlorid* $POCl_2Br$ bei fortgesetzter fractionirter Destillation oder rascher beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 185° vollständig in Phosphoroxychlorid

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 77 aus Journ. de Pharm. et de Chim. [4] 22, 445. — (2) Sill. Am. J. [3] 11, 365; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1872. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 2, zweites Supplementheft S. 128. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 2, zweites Supplementheft S. 92. — (5) Jahresber. f. 1866, 487.

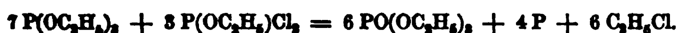
und Phosphoroxybromid zerlegt werden kann. Durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf diese Verbindung entsteht nicht, wie man erwarten könnte, Phosphorbromchlorür PCl_2Br, sondern ein leicht zu trennendes Gemenge von Phosphorchlorür und Phosphorbromür, neben Salzsäure, Meta- und Orthophosphorsäure.

Derselbe (1) hat ferner die Einwirkung von *Phosphor-* und *Phosphorigsäureäther auf die Phosphorchloride* näher geprüft. — Phosphorigsäureäther $P(OC_2H_5)_3$ und Phosphorchlorür PCl_3 wirken zunächst unter Bildung von Phosphoräthoxylchlorid auf einander ein :



$$P(OC_2H_5)_3 + 2\,PCl_3 = 3\,P(OC_2H_5)Cl_2.$$

Das letztere wird jedoch durch überschüssigen Phosphorigsäureäther weiter verändert, indem unter Abscheidung von Phosphor Chloräthyl und Orthophosphorsäureäther entsteht :



$$7\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO(OC_2H_5)_3 + 4\,P + 6\,C_2H_5Cl.$$

Phosphorigsäureäther und phosphorige Säure wirken selbst bei 200° nicht auf einander ein. Phosphoräthoxylchlorid und phosphorige Säure verhalten sich analog dem Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorigsäureäther. Es bildet sich unter Abscheidung von Phosphor gewöhnliche Phosphorsäure, Salzsäure und Chloräthyl :



$$7\,P(OH)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO_4H_3 + 4\,P + 3\,C_2H_5Cl + 3\,HCl.$$

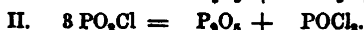
Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür wirken nicht auf einander ein, dagegen zersetzt sich das Phosphoroxäthylchlorid bei 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid. Eine gleiche Zersetzung konnte auch für das Phosphoroxyäthoxylchlorid $PO(OC_2H_5)Cl_2$ beim Erhitzen auf 160° nachgewiesen werden. Es bildet sich Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid. Phosphorsäureäther $PO(OC_2H_5)_3$ und Phosphoroxychlorid $POCl_3$ wirken bei 110° in der Art auf einander ein, daſs ohne weitere Nebenproducte Phosphoroxyäthoxylchlorid $PO(OC_2H_5)Cl_2$ entsteht.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft S. 97.

A. Geuther (1) hat, im Anschlufs an diese Versuche von Chambon, einige bei der Umsetzung von *Phosphorverbindungen* statthabende Vorgänge näher erläutert. Die Zersetzung der Monäthoxylphosphorchloride $P(OC_2H_5)Cl_2$ und $PO(OC_2H_5)Cl_2$ beruht darauf, dafs sie ihr Aethyl mit Chlor als Chloräthyl verlieren und dafs die nach dem Austritt von Chloräthyl bleibenden Reste POCl und PO_2Cl eine weitere Zersetzung in der Art erleiden, dafs der erstere in Phosphorsäureanhydrid, welchem die Bildung von P_2O_3 vorausgeht, Phosphorchlorür und Phosphor, der letztere in Phosphorsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid zerfällt :



$$\text{I.}\quad 15\,POCl = 3\,P_2O_5 + 5\,PCl_3 + 4\,P.$$



$$\text{II.}\quad 3\,PO_2Cl = P_2O_5 + POCl_3.$$

Die Unbeständigkeit der Verbindungen des trivalenten Phosphors im Allgemeinen und seiner Sauerstoffverbindungen im Besondern, zusammen mit der Neigung in Verbindungen des pentavalenten Phosphors überzugehen, ist die Ursache der ersteren Zersetzung, indem das gebildete P_2O_3 in Phosphorsäureanhydrid und Phosphor zerfällt. Als vierte Thatsache ergiebt sich endlich aus diesen Versuchen, dafs bei der Einwirkung von Aethoxylverbindungen auf Chloride *gleichwerthigen* Phosphors eine möglichst symmetrische Vertheilung des Chlors und Aethoxyls stattfindet.

Um über die Umsetzung, die bei der Einwirkung von *Aethoxylverbindungen und Chloriden verschiedenwerthigen Phosphors* eintritt, Aufschlufs zu erhalten, hat Er mit O. Hergt (2) weitere Versuche angestellt. Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorpentachlorid wirken auf einander ein, nach der Gleichung :



$$P(OC_2H_5)Cl_2 + PCl_5 = POCl_3 + PCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorpentabromid verhalten sich analog :



$$P(OC_2H_5)Cl_2 + PBr_5 = POBrCl_2 + PBr_3 + C_2H_5Br.$$

Phosphorigsäureäther und Phosphorpentachlorid zersetzen sich nach der Gleichung :

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementh. 104. — (2) Ebendas.



$$2\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,PCl_5 = 3\,PO(OC_2H_5)Cl_2 + 2\,PCl_3 + 3\,C_2H_5Cl.$$

Phosphoroxyäthoxylchlorid und Phosphorpentabromid nach der Gleichung :



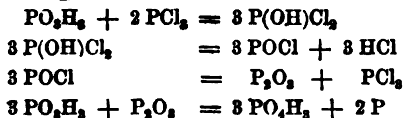
$$PO(OC_2H_5)Cl_2 + PBr_5 = POCl_2Br + POBr_3 + C_2H_5Br.$$

Es geht daraus die weitere wichtige Thatsache hervor, dafs Phosphorpentachlorid und -bromid bei ihrer Einwirkung auf Aethoxylverbindungen des trivalenten Phosphors sich wie ein Gemisch von PCl_3 und Cl_2 resp. PBr_3 und Br_2 verhalten. Diese Thatsachen erlauben nun, wenn man sie auf die den Aethoxylverbindungen analogen Hydroxylverbindungen anwendet, die Vorgänge bei diesen Wechselwirkungen verständlicher zu machen. So zerfällt z. B. nach Ihm die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf phosphorige Säure, die, wie schon Kraut (1) gezeigt, nach folgender Gleichung :



$$4\,PO_3H_3 + PCl_3 = 3\,PO_4H_3 + 2\,P + 3\,HCl$$

vor sich geht, in folgende Phasen :



$$PO_3H_3 + 2\,PCl_3 = 3\,P(OH)Cl_2$$
$$3\,P(OH)Cl_2 = 3\,POCl + 3\,HCl$$
$$3\,POCl = P_2O_3 + PCl_3$$
$$3\,PO_3H_3 + P_2O_3 = 3\,PO_4H_3 + 2\,P$$



$$4\,PO_3H_3 + PCl_3 = 3\,PO_4H_3 + 2\,P + 3\,HCl.$$

In ähnlicher Weise sucht Er auch die bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf phosphorige Säure, so wie die bei der unterphosphorigen und Phosphorsäure stattfindenden Vorgänge näher zu erklären. In Betreff der genaueren Mittheilung der Reactionsgleichungen kann jedoch hier nur auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

T. E. Thorpe (2) hat durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsentrifluorid *Phosphorpentafluorid* erhalten. Die heftige Reaction erfolgt nach der Gleichung :



$$3\,PCl_5 + 5\,As\,Fl_3 = 3\,PFl_5 + 5\,AsCl_3.$$

(1) Gmelin-Kraut's Handb. der anorg. Chemie 1, 2. Abth., S. 391. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 25, 122; Ann. Chem. 182, 201.

Es ist ein farbloses Gas, welches sehr stechend riecht und die Luftröhre und Schleimhäute stark angreift, stark an der Luft raucht und durch Wasser in Phosphorsäure und Flufssäure zerlegt wird. Es ist 4 $^{1}/_{2}$ mal schwerer als die Luft; unter einem Druck von 12 Atmosphären bei 7° wird es noch nicht verdichtet. Es ist nicht entzündlich und erleidet auch beim Durchschlagen elektrischer Funken keine Veränderung. Mit trockenem Ammoniak verbindet es sich zu einem festen gelblichweifsen Körper $2 PFl_5 . 5 NH_3$, der in Wasser fast vollständig löslich ist. Wird eine Lösung des Gases in wässerigem Ammoniak concentrirt, so scheiden sich Krystalle eines Gemenges von $NH_4H_2PO_4$ und $HFl . NH_4Fl$ aus. Die Existenz dieser Verbindung ist insofern interessant, als in ihr das Phosphoratom entschieden fünfwerthig angenommen werden mufs.

L. F. Nilson (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *Sulfüre des Arsens* fortgesetzt. Bei der Lösung von Arsentrisulfid in kochendem kohlens. Natron bilden sich folgende Producte : Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Arsendisulfür As_2S_2, saures Natriumsulfarsenit $Na_2S . 3 As_2S_3 + 8 H_2O$, trisulfarsensaures Natrium $Na_2O . 2 (As_2S_3O_2) + 7 H_2O$, Natriumsulfarsenat $2 AsS_4Na_3 + 15 H_2O$, Natriumarsenat $AsO_4HNa_2 + 7 H_2O$, Natriumdicarbonat CO_3HNa. Die Lösung des Arsentrisulfids in kohlens. Kali ist eine analoge, nur dafs statt dem trisulfarsens. Natrium disulfarsensaures Kalium $K_2O . As_2S_2O_3 + 2 H_2O$ auftritt. *Arsentrisulfid* kann künstlich krystallisirt erhalten werden, wenn die mit Arsentrisulfid gesättigte Lösung von kohlens. Natron während längerer Zeit bei 70 bis 80° stehen gelassen wird. Das Product enthält zwar etwas Schwefelnatrium, aber so wenig, dafs man keine Rücksicht darauf nehmen kann. Wird ein Sulfhydrat mit Arsentrisulfid unter gewöhnlichen Umständen gesättigt, so entstehen Salze von der Formel : AsS_2R, von denen nur eines $As_2S_4Ca + 10 H_2O$ krystallisirt erhalten werden kann.

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 1 u. 145. — (2) Jahresber. f. 1875, 179.

Bei der Behandlung mit Wasser werden sie zerlegt, indem saure unlösliche Verbindungen entstehen, wie :



$Na_2S . 2 As_2S_3 + 6 H_2O$; $CaS . As_2S_3 + 10 H_2O$

u. s. w. Beim Kochen der Lösung des Kaliumsulfarsenits $2 AsS_2K + 5 H_2O$ wird ein saures krystallisirtes Sulfarsenit $K_2S . 3 As_2S_3 + 2 H_2O$ unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gebildet. Dieses wie die übrigen sauren Salze werden von Salzsäure höchst langsam oder unvollständig zerlegt. Im luftleeren Raum können auch basisreichere Salze $As_2S_5\acute{R}_4$ und $AsS_3\acute{R}_3$ erhalten werden. Dieses gilt jedoch nicht von den Schwefelalkalimetallen, welche, wenn mehr als 1 Aequiv. R_2S auf 1 Aequiv. As_2S_3 vorhanden ist, Sulfarsenat und freies Arsen bilden. Ammoniumsulfhydrat giebt unter allen Umständen nur eine Verbindung $AsS_3NH_4 + 2 H_2O$. Aus der Lösung des Calciumsulfarsenits $As_2S_6Ca_3$ kann ein basisches Salz $As_2S_6Ca_3 . 4 CaS + 25 H_2O$ schön krystallisirt gewonnen werden, während aus entsprechenden Baryum- und Strontiumlösungen die Salze $As_2S_5\acute{R} + 15 H_2O$ zu krystallisiren geneigt sind. *Arsenpentasulfid* in der Kälte aus seinen Salzen gefällt, bildet ein Sulfhydrat AsS_4H_3, das erst durch andauerndes Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure Schwefelwasserstoff verliert. So bereitet enthält das Sulfid noch Wasser und hat über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung $As_2S_5 + H_2O$. In Folge dessen enthält ein in der Kälte gefälltes und dann in der Luft getrocknetes Arsenpentasulfid freien Schwefel, wodurch Flückiger's (1) Beobachtung, daſs sich mit Ammoniak unterschwefligs. Salz bildet, und das schon von Berzelius angegebene Factum, daſs beim Lösen in Sulfhydraten etwas Schwefel zurückbleibt, seine Erklärung findet. Noch eine weitere Ursache dazu liegt in der Eigenschaft des Pentasulfids mit Baryum und Strontiumsulfhydrat Doppelsalze von Sulfarsenat und Sulfarsenit zu geben. Die Neigung des Pentasulfids in Trisulfid und freien Schwefel zu zerfallen geht

(1) Jahresber. f. 1863, 232.

auch aus dem Verhalten desselben gegen Silberlösung hervor, indem hierbei nur arsenige Säure und keine Arsensäure entsteht. Auch das Verhalten des Pentasulfids zu arsens. Alkali unter Abscheidung von Schwefel gelöst zu werden, spricht für die losere Bindung von $^2/_5$ seines Schwefelgehalts. Beim langsamen Rösten des Schwefelarsens bei 100° setzt sich die arsenige Säure sowohl in octaëdrischer wie rhombischer Form ab. Die Ansicht von Debray (1), welcher für die Bildung der letzteren eine über 400° liegende Temperatur annimmt, dürfte daher wohl unrichtig sein, wogegen die Vermuthung von Scheurer-Kestner (2), dafs das Vorhandensein von schwefliger Säure bei ihrer Bildung eine hervorragende Rolle spiele, an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Bei der Sättigung der Sulfhydrate mit Arsenpentasulfid scheinen nur ausnahmsweise die Salze von der Formel AsS_4R_3 gebildet zu werden, da theils Salze $5 R_2S . 2 As_2S_5$ und $5 R_2S . 3 As_2S_5$, theils die Doppelsalze $3 R_2S . As_2S_5 + 2 R_2S . As_2S_3 + 8 H_2O$ dabei entstehen. Verbindungen, wie die von Berzelius As_2S_{18} und von Kühn As_2S_{10} beobachteten scheinen nur zufällige Mischungen von Pentasulfid mit Schwefel zu sein. Von den Sulfosalzen des Arsens sind von Ihm folgende untersucht worden :

$K_2S . As_2S_3 + 5 H_2O$ amorphes, lebhaft rothes Salz.
$3 K_2S . 2 As_2S_3 + 8 H_2O$ blutrothe amorphe Masse.
$K_2S . 3 As_2S_3 + 2 H_2O$ rothbraune, mikroskopische Krystalle.
$3 K_2S . As_2S_5 + 2 H_2O$ lange, vierseitige, zerfliefsliche Prismen.
$K_2O . As_2S_2O_2 + 2 H_2O$ kleine farblose spitze Krystalle.
$Na_2S . As_2S_3 + H_2O$ schmutzig-braunes amorphes Salz.
$Na_2S . 2 As_2S_3 + 6 H_2O$ rothbraun amorph.
$Na_2S . 3 As_2S_3 + 8 H_2O$ amorpher kermesähnlicher Körper.
$3 Na_2S . As_2S_5 + 15 H_2O$ grofse gelbe monoklinische Prismen.
$3 Na_2S . As_2S_5 + 18 H_2O$ kleine kurze undurchsichtige rhombische Octaëder.
$Na_2O . 2 As_2S_2O_2 + 7 H_2O$ schön granatrothe Krystalle.
$Am_2S . 3 As_2S_3 + 4 H_2O$ rother krystallinischer Körper.
$5 Am_2S . 3 As_2S_5$ gelbe, amorphe, glänzende Masse.
$BaS . 6 As_2S_3$.

(1) Jahresber. f. 1864, 235. — (2) Jahresber. f. 1868, 230.

$BaS . As_2S_3 + 2 H_2O$ braune glänzende Masse.
$BaS . As_2S_3 + x H_2O$ grüne Masse.
$2 BaS . As_2S_3 + 5 H_2O$ graugrün.
$2 BaS . As_2S_3 + 5 H_2O$ indigblau.
$2 BaS . As_2S_3 + 15 H_2O$ grofse monoklinische diamantglänzende Prismen.
$5 BaS . 2 As_2S_3 + 6 H_2O$ (?) nadelförmige mikroskopische Krystalle.
$3 BaS . As_2S_3 + 14 H_2O$ gelbliche, zugespitzt-platte Prismen.
$3 BaS . As_2S_3 + 2 BaS . As_2S_3 + 8 H_2O$ gelblich diamantglänzende Prismen.
$2 (SrS . As_2S_3) + 5 H_2O$ amorphe orangegelbe Masse.
$2 SrS . As_2S_3 + 15 H_2O$ grofse monoklinische Krystalle.
$3 SrS . As_2S_3 + 2 SrS . As_2S_3 + 8 H_2O$ gelb-strahlig krystallinische Masse.
$CaS . As_2S_3 + 10 H_2O$ (?) lange feine seideglänzende Prismen.
$CaS . 4 As_2S_3 + 10 H_2O$ braun, amorph.
$CaS . 9 As_2S_3 + 10 H_2O$ ebenso.
$7 CaS . As_2S_3 + 25 H_2O$ weifse, lange, biegsame, perlmutterglänzende, vierseitige Prismen.
$5 CaS . 2 As_2S_3 + 12 H_2O$ strahlig-krystallinische, leicht lösliche Masse.
$3 CaS . As_2S_3 + 20 H_2O$ schwach gelb gefärbte Rhomboëder.
$MgS . As_2S_3 + 5 H_2O$ braune Masse.
$2 MgS . As_2S_3 + 8 H_2O$ gelbes krystallinisches schwerlösliches Salz.
$3 MgS . As_2S_3 + 9 H_2O$ rein gelbes krystallinisches Salz.
$5 MgS . 2 As_2S_3 + 30 H_2O$ gelbes krystallinisches Salz.

W. Skey (1) hat beobachtet, dafs Stibnit Sb_2S_3 in Berührung mit Zink und Salzsäure *Antimonwasserstoff*, und Arsenkiefs As_2S_3 in gleicher Weise behandelt, *Arsenwasserstoff* entwickelt.

F. Hurter (2) hat veranlafst durch die Streitfrage, ob in den gasförmigen Emanationen der Knochendüngerfabriken Arsenik enthalten sein könne, *Arsenchlorür und Schwefelwasserstoff* in Gasform auf einander einwirken lassen und gefunden, dafs unter diesen Umständen keine Bildung von Schwefelarsen eintrete. In den Chemical News entspinnt sich darüber eine längere Debatte (3).

W. Hampe (4) hat die zuerst von Wöhler und St. Claire-Deville (5) durch Schmelzen von Aluminium mit

(1) Chem. News **24**, 147. — (2) Chem. News **24**, 81. — (3) Chem. News **24**, 132, 162. — (4) Ann. Chem. **183**, 75; N. Arch. ph. nat. **57**, 335. — (5) Jahresber. f. 1856, 277.

Borsäure oder amorphem Bor erhaltenen und für *krystallisirtes Bor* geltenden Krystalle näher untersucht und gefunden, dafs die *schwarzen Krystalle,* welche sich nach Seinen Beobachtungen vorzugsweise bei Abwesenheit von Kohlenstoff bilden, und nicht, wie gewöhnlich angegeben, dem quadratischen, sondern dem monoklinischen Krystallsystem angehören aus *Zwölftel-Aluminiumbor* AlB_{12}, und die *gelben Krystalle,* die besonders bei langer Schmelzdauer im Graphittiegel, der mit Kohle ausgefüttert ist, sich bilden aus *Aluminiumkohlenstoffbor* $C_2B_{12} + 3\,AlB_{12}$ bestehen. Damit fallen die Schwierigkeiten für die Erklärung der Durchscheinenheit der Krystalle, wie ihrer von der des Kohlenstoffs abweichenden Krystallform von selbst fort. Auf der anderen Seite sind aber die Bestimmungen der spec. Wärme, welche mit jenen Krystallen ausgeführt sind, in so fern hinfällig geworden, als sie nicht dem isolirten Element, sondern einer Verbindung desselben entsprechen. In Betreff der ausführlichen Beschreibung der Darstellungsmethoden und Eigenschaften, so wie der Art und Weise der Analyse dieser Krystalle mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

D. Loiseau (1) hat über die *Verbrennung der Kohle und organischer Stoffe* unter dem doppelten Einflufs der Wärme und eines Sauerstoffstroms Versuche angestellt und ist dabei zu dem Resultat gelangt, dafs organische Stoffe ebenso vollständig durch Sauerstoff allein verbrannt werden können, als durch die vereinigte Wirkung von Kupferoxyd und Sauerstoff.

M. Jungck (2) hat bei verschiedenen Analysen von Würfelnickel wiederholt gröfsere oder kleinere Mengen *Graphit* in denselben aufgefunden und die Beobachtung gemacht, dafs die Graphitbildung vorzugsweise von einem Gehalt an Kobalt abhängt und mit vermehrtem Gehalte des letzteren zunimmt.

Faye (3) schlägt vor, um Explosionen durch *schlagende Wetter* zu verhüten, an der Decke der einzelnen am meisten

(1) Compt. rend. [illegible], 1339. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 94. — (3) Compt. rend. [illegible], 440.

ausgesetzten Stollen frei brennende Lampen anzubringen, welche den Zweck hätten, das ausströmende Grubengas in dem Maſse, als es sich zeigt, zu entzünden und dadurch die Ansammlung eines gröſseren explodirbaren Gasgemenges unmöglich zu machen.

Berthelot (1) macht darauf aufmerksam, daſs erst bei einem gewissen Verhältniſs zwischen Grubengas und Luft ein explosives Gemenge entsteht und hält auch in einer zweiten (2) Bemerkung den von Faye gemachten Vorschlag für unausführbar, selbst nachdem Dieser (3) die Gründe auseinander gesetzt hatte, welche es Ihm wahrscheinlich machten, daſs zunächst an der Decke der Galerien das detonirende Gasgemenge entsteht. — M. Buisson (4) schlägt zur Verhütung der durch schlagende Wetter herbeigeführten traurigen Katastrophen die Einführung von comprimirter Luft in die Minen vor.

E. Schulze (5) veröffentlicht eine gröſsere Anzahl von *Kohlensäure*bestimmungen, welche Er in der Luft bewohnter Räume ausgeführt hat. Er hat dabei den von Pettenkofer (6) für eine gesunde Zimmerluft gestatteten Maximalgehalt (9 bis 10 cbcm CO_2 in 10 l Luft) auch unter den günstigsten Verhältnissen meistens überschritten gefunden und glaubt daher, daſs diese Grenzen etwas zu eng gezogen seien.

F. Farský (7) hat die Resultate Seiner täglichen Bestimmungen der atmosphärischen *Kohlensäure* im Jahre 1874 bis 1875 zu Tabor (Böhmen) mitgetheilt.

M. P. Muir (8) hat den *Kohlensäuregehalt der Luft* einiger an der Seeküste gelegener Orte untersucht und gefunden, daſs derselbe mit der Luft von Binnenländern übereinstimmt, während nach Thorpe (9) die Luft über dem Ocean weniger Kohlensäure enthält.

(1) Compt. rend. **82**, 441. — (2) Ebendas. **82**, 480. — (3) Ebendas. **82**, 479. — (4) Ebendas. **82**, 504. — (5) Arch. Pharm. [3] **9**, 412. — (6) Jahresber. f. 1858, 106. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 67. — (8) Chem. News **33**, 16. — (9) Jahresber. f. 1867, 183.

O. Jacobson (1) hat ein für die Abscheidung des kohlens. Kalks aus dem Meere, sowie für dessen Flora und Fauna wichtiges Vorkommen sehr großer Mengen von *Kohlensäure im Meerwasser* beobachtet, welche beim Hindurchleiten indifferenter Gase oder beim Erwärmen, selbst im Vacuum, nur schwer und unvollständig abgegeben werden. Er führt diese eigenthümliche Erscheinung auf das gleichzeitige Vorhandensein von Chlormagnesium und Calciumcarbonat zurück, indem eine künstlich dargestellte Lösung beider Salze die ähnliche Eigenschaft besitzt, beim Sieden kein Calciumcarbonat abzuscheiden, sondern die Kohlensäure zurückzuhalten. Der Absorptionscoëfficient einer Chlormagnesiumlösung für Kohlensäure ist indeß nicht größer als der von reinem Wasser, doch besitzt auch reine Chlormagnesiumlösung die Fähigkeit einen durch Druck hineingebrachten Ueberschuß von Kohlensäure auffallend langsam abzugeben.

Lorin (2) hat das Auftreten von *Kohlenoxyd* in folgenden Fällen beobachtet. Wird entwässerte Oxalsäure im Oelbad erhitzt, so zersetzt sie sich geradezu in gleiche Volumina Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser. Wird Oxalsäure mit concentrirter Ameisensäure erhitzt, so wird gleichfalls Kohlenoxyd und Kohlensäure erhalten, nur tritt das Kohlenoxyd im Ueberschuß auf. Auch bei der Einwirkung der entwässerten ameisens. und essigs. Alkalien auf Ameisensäure wird Kohlenoxyd erhalten. Es bildet sich zunächst ein saures Salz und dieses liefert beim stärkeren Erhitzen das Kohlenoxyd, indem das neutrale Salz unverändert zurückbleibt. Die Wirkung der wasserfreien Oxalsäure und der ameisens. und essigs. Alkalien auf die Ameisensäure ist daher ganz analog mit der der conc. Schwefelsäure auf dieselbe.

Ira Remsen und M. S. Southworth (3) haben bei der Einwirkung des *Ozons auf Kohlenoxyd* weder im zerstreuten Tageslicht noch im directen Sonnenlicht die Bildung von Kohlen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1793; Ber. über die Naturforscherversammlung. — (2) Compt. rend. 82, 750. — (3) Sill. Am. J. [3] 11, 136.

säure beobachten können; ein Resultat, das um so auffallender ist, als nach den Versuchen von Ludwig (1) die Oxydation desselben zu Kohlensäure durch den nascirenden Sauerstoff der Chromsäure leicht erfolgt.

Berthelot (2) hat durch Einwirkung des galvanischen Stroms auf Kohlenoxyd einen braunen extractähnlichen amorphen, in Wasser und Alkohol sehr löslichen, in Aether unlöslichen Körper erhalten, welchen Er für identisch mit dem von Brodie (3) entdeckten *Kohlenstoffsuboxyd* C_4O_3 (?) hält. Derselbe besitzt eine saure Reaction, giebt mit Silbernitrat, Bleiacetat und Barytwasser braune Niederschläge und erinnert an die braunen Säuren, welche man bei der Oxydation verschiedener Arten des Kohlenstoffs auf nassem Wege erhält. Gegen 300 bis 400° in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt zersetzt es sich unter Bildung gleicher Volumina Kohlensäure und Kohlenoxyd und eines neuen, dunkler gefärbten Oxyds C_8O_3, das bei noch stärkerer Hitze sich wieder zersetzt, unter Rücklassung einer noch sauerstoffhaltigen Kohle. Dieser allmähliche Verlauf der Zersetzung erinnert an die der Kohlenwasserstoffe durch die Hitze.

P. Marquart (4) bemerkt zu der Abhandlung von L. H. Friedburg (5) über die Reinigung des *Schwefelkohlenstoffs* mit rauchender Salpetersäure, dafs die von Letzterem beobachtete Rosa- oder Violettfärbung desselben so wie der braune feste Rückstand von Jod herrühre, welches ja bekanntlich in fast jeder käuflichen Salpetersäure anzutreffen sei, was dann auch von Friedburg (6) bestätigt wird.

A. Mermet (7) macht darauf aufmerksam, dafs die *Sulfocarbonate* in Berührung mit rohem oder gebranntem Gyps, Guano und ähnlichen Düngstoffen sehr rasch unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zersetzt werden;

(1) Jahresber. f. 1872, 248. — (2) Bull. soc. chim. [2] **26**, 102. — (3) Jahresber. f. 1859, 68; vgl. S. 165. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 127. — (5) Jahresber. f. 1875, 185. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 128. — (7) Bull. soc. chim. [2] **26**, 120.

ein Umstand, der die sonst ausgezeichnete Wirksamkeit der Sulfocarbonate als Mittel gegen die Phylloxera vollständig illusorisch zu machen vermag.

S. Kern (1) hat das von Sidot (2) zuerst erhaltene *Kohlenstoffsulfür* CS in folgender Weise dargestellt. Roher Schwefelkohlenstoff wird mit einigen Stückchen reinen Eisendrahts in einer Proberöhre wohlverkorkt hingestellt. Nach etwa anderthalb Monaten ist aller Schwefelkohlenstoff verschwunden und ein röthlich-brauner Niederschlag entstanden, welcher aus Eisendisulfid und Kohlenstoffsulfür besteht, gemäfs der Gleichung:



$$2\,CS_2 + Fe = FeS_2 + 2\,CS.$$

Durch Behandlung mit Salzsäure, welche das letztere unverändert läfst, kann es leicht rein erhalten werden.

L. Thomson (3) hat in dem Ammoniakwasser der Leuchtgasfabriken einen rothen *Körper* beobachtet, über den Er, aufser dafs er mit dem Schwefelkohlenstoff in Beziehung stehe, noch nichts Bestimmtes aussprechen kann. Er glaubt zwar durch die Annahme, der Schwefelkohlenstoff verbinde sich ähnlich wie Cyan direct mit den Metallen, einer Lösung dieses Räthsels näher gekommen zu sein und schlägt daher für den Schwefelkohlenstoff in diesen Verbindungen den Namen „*Erythrogen*" vor. Zur Begründung dieser Annahme hat Er Kaliumamalgam auf Schwefelkohlenstoff einwirken lassen und dadurch eine mit rother Farbe lösliche Kaliumverbindung erhalten, aus welcher sich die entsprechende freie Säure durch stärkere Säuren niederschlagen läfst. Dabei wird jedoch stets, ausgenommen bei sehr niederer Temperatur, ein grofser Theil in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt. In allen Fällen bildet sich ein chokoladebraunes körniges Pulver, das grofse Aehnlichkeit mit dem Selen besitzt. Soweit die vorstehenden Angaben Thomson's ein Urtheil gestatten, scheint es, als ob Derselbe das oben beschriebene Kohlenstoffsulfür CS in Händen gehabt habe.

(1) Chem. News **32**, 258. — (2) Jahresber. f. 1875, 184. — (3) Chem. News **34**, 34.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) haben Ihre früheren (2) Untersuchungen über einige *Siliciumverbindungen* sowie über einige Reactionen des *Chlorbors* und *Chlorsiliciums* aufs Neue ausführlich zusammengestellt.

Metalle.

L. Naudin und F. de Montholon (3) haben die Einwirkung des *Schwefelwasserstoffs auf die unlöslichen Carbonate des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Lithiums* und *Zinks* näher untersucht, und folgende Resultate erhalten : 1) Etwa 15 Proc. des Carbonats werden in Sulfür umgewandelt, wenn die Menge des Wassers gleich ist dem 10fachen Gewicht des angewandten Carbonats. 2) Mit der Vermehrung des Wassers wird die Zersetzung immer vollständiger,. bei 50facher Menge Wasser beträgt sie schon 51 Proc. und bei 100facher kann nach 30stündiger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs die Zersetzung vollständig zu Ende geführt werden.

Nach A. Oglialoro (4) vermeidet man die Bildung *basischer Eisen- und Kupfersalze* beim Fällen ihrer Lösungen durch Alkalien, wenn man in das stets überschüssig vorhandene Alkalihydrat oder Carbonat die betreffende Metallsalzlösung einträgt.

A. Wagner (5) hat Seine (6) Untersuchungen über den Einfluſs verschiedener Lösungen auf Eisen auch noch auf andere Metalle : *Kupfer, Zink, Blei, Zinn und die Legirungen Britanniametall, Messing und Neusilber* ausgedehnt. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Unter I sind die Gewichtsabnahmen der gleich groſsen und dicken Bleche in den lufthaltigen, unter II in luft- und kohlensäurehaltigen

(1) Ann. chim. phys. [5] **7**, 452 u. 476. — (2) Jahresber. f. 1871, 270 u. f. 1872, 211 u. 226. — (3) Compt. rend. **82**, 58; Bull. soc. chim. [2] **26**, 71. — (4) Gazz. chim. ital. 1876, 324. — (5) Dingl. pol. J. **221**, 259. — (6) Jahresber. f. 1875, 208.

Lösungen angegeben. Die beigefügten Zeichen geben an, ob die abfiltrirte Lösung metallhaltig (+), ob sie nur Spuren (?), oder gar kein (0) Metall gelöst enthielt.

Lösung		Kupfer	Zink	Blei	Zinn	Britannia-metall	Messing	Neusilber
Destillirtes Wasser	I	? / 1	? / 14	? / 3	0 / —	0 / —	0 / —	0 / —
	II	+ / 3	+ / 19	+ / 8	0 / —	0 / —	+ / 4	+ / 4
KCl und NaCl in 100 cbcm 0·5 g	I	0 / 4	0 / 7	0 / 21	0 / 6	0 / 9	0 / 2	0 / 1
	II	+ / 115	+ / 38	+ / 12	0 / —	? / 1	+ / 80	+ / 61
NH_4Cl in 100 cbcm 1 g	I	+ / 904	+ / 51	+ / 12	0 / 5	0 / 3	+ / 269	+ / 86
	II	+ / 138	+ / 36	+ / 5	0 / —	0 / —	+ / 167	+ / 116
$MgCl_2$ in 100 cbcm 0·83 g	I	0 / 5	+ / 18	? / 20	0 / 1	0 / 1	+ / 4	+ / 3
	II	+ / 112	+ / 54	+ / 35	0 / —	? / 1	+ / 92	+ / 67
K_2SO_4 in 100 cbcm 1 g	I	0 / —	0 / 80	0 / —	0 / 2	0 / 1	0 / —	0 / —
	II	+ / 4	+ / 53	0 / —	0 / —	0 / —	+ / 4	+ / 4
KNO_3 in 100 cbcm 1 g	I	0 / —	0 / 9	0 / 14	0 / 8	0 / 1	0 / —	0 / —
	II	+ / 3	+ / 87	+ / 20	+ / 1	+ / 1	+ / 8	+ / 4
Na_2CO_3 in 100 cbcm 1 g	I	0 / —	0 / 18	0 / —	+ / 7	+ / 6	0 / —	0 / —
NaOH in 100 cbcm 0·923 g	I	0 / —	+ / 60	+ / 480	+ / 220	+ / 94	? / 2	? / 1
Kalkwasser	I	0 / —	? / 3	+ / 137	0 / —	0 / —	? / 2	0 / —

Fr. Knapp (1) hat über das Verhalten von *Zinnbleilegirungen* verschiedenen Flüssigkeiten gegenüber, wie Wasser, Essig,

(1) Dingl. pol. J. 220, 446.

Kochsalzlösung, Versuche angestellt, welche zeigen, dafs häufig bleireichere Legirungen besser widerstehen als bleiärmere.

F. Fischer (1) hat eine ausführliche werthvolle historische Angaben enthaltende Abhandlung über das Verhalten der *Wasserleitungsröhren* veröffentlicht.

P. Schweitzer (2) bespricht die Einwirkung des unreinen Regenwassers auf *Bleiröhren*. Eine Gallone von 231 Cubikzoll eines solchen Wassers, welches einen Monat lang in Bleiröhren gestanden hatte, enthielt

1·079	grains	metallisches	Zink
0·537	"	"	Eisen
2·503	"	"	Blei
0·082	"	"	Kupfer
0·049	"	"	Arsen.

S. Lupton (3) hat die bei der langsamen *Oxydation des Kaliums* enstehenden Producte näher untersucht und dadurch die Nichtexistenz eines Suboxyds K_4O in Uebereinstimmung mit der Theorie bewiesen. Als oxydirenden Körper verwandte Er Luft, welche, je trockener sie ist, um so weniger einwirkt. Zur Einleitung der Oxydation genügt eine Temperatur von etwa 65°; nach ungefähr 6 Stunden ist das Kalium in ein grünliches Pulver mit gröfseren blauen und gelben Klümpchen vermengt zerfallen. Die blauen Klümpchen herausgesucht und analysirt führten zur Formel $K_8O_5 = 3K_2O + K_2O_2$. Nach weiteren 6 Stunden Einwirkung geben die herausgesuchten blauen Klümpchen ein Resultat, welches mit der Formel $K_4O_3 = K_2O + K_2O_2$ übereinstimmt. Auch bei der Einwirkung von Stickoxydul als oxydirendes Mittel bei einer Temperatur von 80 bis 90° wurden solche blaue Klümpchen erhalten, welche mit der Formel $K_6O_4 = 2K_2O + K_2O_2$ übereinstimmten. Diese Resultate machen es wahrscheinlich, dafs das blaue Oxyd, welches sich auf der frischen Schnittfläche des Kaliums bildet, kein Suboxyd, wie man gewöhnlich annahm, sondern eine molekulare Verbindung von Monoxyd

(1) Dingl. pol. J. 219, 454 u. 522. — (2) Am. Chemist 6, 456. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 2, 565.

und Dioxyd des Kaliums in verschiedenen Verhältnissen ist, und dafs das von Berzelius beschriebene graue Oxyd K_4O metallisches Kalium beigemengt enthält. Die gelben Klümpchen, gleichfalls herausgesucht, hatten die Zusammensetzung des Kaliumdioxyds. Das grüne Pulver besafs einen höheren Kaliumgehalt als dem Dioxyd entspricht, und scheint eine Mischung von Dioxyd mit den blauen Oxyden zu sein; wird es aber im Porzellantiegel geschmolzen, so besitzt die Schmelze genau die Zusammensetzung des K_2O_2. Wendet man einen mit Gold ausgefütterten Platintiegel an, so geht die Oxydation noch weiter, es bilden sich Oxyde mit 66 bis 68 Proc. Kaliumgehalt. Das Kaliumdioxyd wird auch erhalten, wenn Kalium längere Zeit mit Stickoxydul erhitzt wird. Diese Resultate machen die Existenz eines Kaliumdioxyds, dessen Vorkommen in wässeriger Lösung schon von Harcourt (1) nachgewiesen wurde, nicht mehr zweifelhaft. Noch einige Reactionen der grünen Mischung der Oxyde sind bemerkenswerth : Mit Chlorwasserstoff und schwefliger Säure zusammengebracht, wird etwas Sulfat gebildet. Mit absolutem Alkohol entsteht ein gelber flockiger Niederschlag, der sich sehr langsam löst. Auf einem Kohlenschiffchen im Stickstoffstrom erhitzt, färbt es sich zuerst gelb bis orangeroth, im Moment des Schmelzens tritt eine Feuererscheinung ein und es entsteht unter Bildung von Carbonat ein glänzender Spiegel von metallischem Kalium



$$3\,K_2O_2 + C_2 = 2\,K_2CO_3 + K_2.$$

Mit Magnesia im Stickstoffstrome erhitzt, bildet es zunächst eine orangeroth gefärbte klebrige Masse, die bei steigender Temperatur schmilzt, dann aber unter plötzlicher Entwicklung von Sauerstoff sich in eine weifse Masse verwandelt, eine Reaction, die darauf zu beruhen scheint, dafs sich zunächst Magnesiumdioxyd bildet, das bei höherer Temperatur in Magnesia und Sauerstoff zerfällt. Wird das bräunlich gelbe Dioxyd der feuchten Luft ausgesetzt, so färbt es sich immer heller, indem es zunächst

(1) Jahresber. f. 1861, 169.

in citronengelbes Trioxyd K_2O_3, dann in schwefelgelbes Tetroxyd K_2O_4 und von da zurück wieder in Trioxyd und zuletzt in Hydrat übergeht. Versuche, durch Erhitzen von salpeters. Kali zu einem bestimmten Oxyde zu gelangen, gaben kein befriedigendes Resultat.

J. Ogier (1) hat bei der Darstellung von benzolsulfos. Kali eine neue Form des *neutralen Kaliumsulfats* beobachtet, welche sich von der bis jetzt bekannten durch einen kleinen Krystallwassergehalt unterscheidet. Es krystallisirt in grofsen dünnen durchsichtigen Blättern von der Zusammensetzung $K_2SO_4 + {}^1/_2 H_2O$. Im Vaccuum oder beim Erhitzen auf 150° verliert es sein Krystallwasser. 100 Thl. Wasser von 15° lösen 9·82 Thl. Salz. Auch beim Krystallisirenlassen einer Mischung von schwefels. und benzolsulfos. Kali erhält man, wenn das letztere im Ueberschufs vorhanden ist, dieses Salz. In gleicher Weise entsteht bei der Darstellung von benzolsulfos. Kupfer ein *neutrales Kupfersulfat*, das in grofsen dünnen blauen Blättchen krystallisirt und sich dadurch wie durch seinen Krystallwassergehalt von dem gewöhnlichen Kupfervitriol unterscheidet. Beide Salze enthalten stets kleine Mengen von benzolsulfos. Salz beigemengt, und es scheint, dafs diese geringe Menge hinreicht, um die Eigenschaften der Sulfate und ihren Krystallwassergehalt so tief zu modificiren.

L. Pesci (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem *Kaliumdicarbonat* Kalihydrat in 90grädigem Alkohol zu lösen, Kohlensäure im Ueberschufs einzuleiten und das ausgefällte Dicarbonat mit Alkohol auszuwaschen. Chlorüre und Nitrate bleiben dabei im Alkohol gelöst.

G. Schacherl (3) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs bei der Einwirkung von *Salzsäure auf Kaliumchlorat* oder *Schwefelsäure auf ein Gemenge von Chlorkalium und Kaliumchlorat* keine Ueberchlorsäure gebildet wird, sondern dafs als

(1) Compt. rend. 82, 1055. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 88 (Corresp.). — (3) Ann. Chem. 182, 193.

einfachster Ausdruck für die Einwirkung folgende Gleichung dienen kann :



$$KClO_3 + 2\,HCl = ClO_2 + Cl + KCl + H_2O.$$

Das bisher immer beobachtete Auftreten gröfserer Mengen von Chlor ist auf eine secundäre Einwirkung der Salzsäure auf die Unterchlorsäure zurückzuführen, wie man dann auch sich umsomehr dem obiger Gleichung entsprechenden Volumverhältnifs nähert, je weniger der entstehenden Unterchlorsäure Gelegenheit geboten wird, mit Salzsäure in Berührung zu kommen. Reines Chlorgas bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat zu erhalten, ist Ihm niemals gelungen.

H. Eccles (1) hat entgegen der Angabe von Pellagri (2), die vollständige *Reduction von Kaliumchlorat zu Chlorkalium* mittelst der Gladstone-Tribe'schen (3) Kupfer-Zinkkette experimentell nachgewiesen.

P. Muir (4) hat die Löslichkeit des *überchlors. Kali's in* Wasser bestimmt mit folgenden Resultaten :

Temperatur	Procentgehalt der Lösung	Spec. Gewicht der Lösung	1 Th. $KClO_4$ braucht Wasser
0°	0·705	1·0005	142·9
25°	1·92	1·0123	52·5
50°	5·07	1·0181	15·5
100°	15·76	1·06603	5·04.

J. H. Bill (5) führt als einen Beweis für die doppelte Zersetzung von *Bromkalium und Chlornatrium* die von Ihm beobachtete Thatsache an, dafs beim Einführen von Bromkalium in den thierischen Organismus alles Kalium in dem Harn als Chlorkalium sich wiederausscheide, während nur geringe Spuren von Brom in denselben übergehen.

P. Chiappe und O. Malesci (6) bestätigen die Versuche von G. Pellagri (7) über die Reduction von *Kaliumjodat* zu

(1) Chem. Soc. J. 1876, 1, 856. — (2) Jahresber. f. 1875, 190. — (3) Jahresber. f. 1872, 111. — (4) Chem. News 33, 15. — (5) Sill. Am. J. [3] 12, 190. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1127 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 320. — (7) Jahresber. f. 1875, 190.

Jodür mittelst Eisenfeile und machen darauf aufmerksam, dafs dieses Verfahren auch zur Darstellung von *Jodkalium* im Grofsen anwendbar sei. Auch *Jodnatrium* könne in dieser Weise vortheilhaft fabrikmäfsig dargestellt werden, während beim Glühen eines Gemenges von Jodnatrium und jods. Natron für sich allein oder mit Kohle, stets ein sehr bedeutender Jodverlust eintrete.

Battandier (1) hat experimentell nachgewiesen, dafs die Zersetzung der *Jodkaliumlösung* unter dem Einflufs des Lichts mitbedingt sei durch die Anwesenheit der Kohlensäure der Luft.

D. Vitali (2) empfiehlt zur Reinigung des *Jodkaliums* von kleinen Mengen Kaliumjodat, die Salzlösung unter Zusatz von etwas Jodwasserstoffsäure zur Krystallisation abzudampfen. Das ausgeschiedene Jod verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sind gröfsere Mengen von Kaliumjodat vorhanden, so ist es besser, das ausgeschiedene Jod mit Schwefelkohlenstoff auszuschütteln.

Th. F. Best (3) macht auf einen oft beträchtlichen Gehalt des käuflichen *Jodkaliums* an kohlens. Kali aufmerksam.

A. Guyard (4) hat den Rückstand von der Darstellung des *Natriums* näher untersucht und denselben, abgesehen von den unlöslichen Bestandtheilen, nach längerer Berührung mit der Luft aus Natronhydrat, kohlens., schwefels., schwefligs. Natron, Chlornatrium und Spuren von Schwefelnatrium zusammengesetzt gefunden, dagegen darin kein unterschwefligs. Salz nachweisen können, was sicher der Fall gewesen wäre, wenn das in der Rohsoda enthaltene Sulfat durch die Kohle und den Natriumdampf zu Schwefelmetall reducirt worden wäre.

T. A. Edison (5) hat beobachtet, dafs *unterschwefligs. Natron* in beträchtlicher Menge in Terpentinöl löslich ist, wodurch letzteres fast vollkommen geruchlos wird.

T. Fairley (6) hat die Bildung eines krystallinischen

(1) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 855 aus Journ. de Pharm. [4] **24**, 214. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 584 (Corresp.). — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 721. — (4) Bull. soc. chim. [2] **25**, 102. — (5) Am. Chemist **7**, 127. — (6) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 42.

Niederschlags von *Natriumperjodat* beobachtet, wenn ein Jodid oder Jodat mit einem Ueberschufs von Alkalihydrat und Hypochlorit bei Gegenwart von Natriumsalzen erwärmt wird. Da dieser Niederschlag nur entsteht, wenn Natriumverbindungen zugegen sind, so läfst sich diese Reaction zur *Erkennung von Natrium* verwenden.

P. Picchard (1) zieht aus langjähriger Beobachtung bei Wasseranalysen folgende Schlüsse. *Natriumcarbonat* und die *Chlorverbindungen des Calciums und Magnesiums* kommen häufig nebeneinander in kochsalzhaltigen Wässern vor, welche längere Zeit in kalkhaltigem Terrain sich aufgehalten haben. Das Natriumcarbonat scheint in Folge der Wirkung des Chlornatriums auf die Carbonate des Kalks und der Magnesia bei Gegenwart organischer Substanzen entstanden zu sein. Diese Reaction vollzieht sich in der That, wenn man im Dunkeln Kochsalz, grüne Blätter, kohlensäurehaltiges Wasser und einen grofsen Ueberschufs von kohlens. Kalk sich selbst überläfst. Gegenwart von Gyps ist nicht nöthig, sie scheint eher eine Verminderung der Wirkung zu veranlassen. Die Bildung des Natriumcarbonats ist dabei stets von einer Ammoniakbildung begleitet.

A. Arzruni (2) hat den sogenannten *octaëdrischen Borax* krystallographisch untersucht und gefunden, dafs seine Krystallform keine reguläre ist, sondern dem hexagonalen System angehört. Die Krystalle erwiesen sich als doppelbrechend und zeigten die Combination eines Rhomboëders mit der Basis.

F. Filsinger (3) hat die verschiedenen zur Darstellung von *kohlens. Lithion* angewandten Methoden (4) einer ausführlichen Kritik unterworfen. Zu einer fabrikmäfsigen Gewinnung des Lithions empfiehlt sich nur die älteste von Jofs (4) ange-

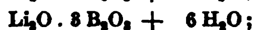
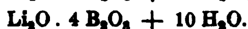
(1) Compt. rend. **83**, 1104. — (2) Pogg. Ann. **158**, 250; N. Rep. Pharm. **25**, 622. — (3) Arch. Pharm. [3] **9**, 198; Dingl. pol. J. **219**, 183; **222**, 271 u. 385; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 983. — (4) J. R. Jofs, J. pr. Chem. **1**, 139; Alex. Müller, Jahresber. f. 1855, 340; v. Hauer, Jahresber. f. 1856, 326; L. Troost, Jahresber. f. 1856, 328; L. W. Mallet, Jahresber. f. 1856, 327; D. Allen, Jahresber. f. 1862, 118; A. Lunglmayer, Jahresber. f.

gebene Methode der Aufschliefsung des Lepidoliths mit concentrirter Schwefelsäure, während diejenige von Schrötter, welche nach einer Angabe in Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie alle anderen verdrängt haben soll, vielleicht für die Darstellung im Laboratorium, keineswegs aber für einen fabrikmäfsigen Betrieb geeignet ist.

Die in der Schering'schen Fabrik in Berlin angewandte Methode besteht in Folgendem. Der fein gemahlene und gesiebte Lepidolith wird in einem warm gelegenen Bassin von Mauerwerk mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und so lange unter gelegentlichem Umrühren digerirt, bis die Masse in Klumpen verwandelt ist; dieselbe wird in einem Flammofen calcinirt und noch warm mit Wasser völlig ausgelaugt. Die Lauge wird vor dem Eindampfen mit so viel schwefels. Kali versetzt, als genügt Alaun zu bilden, das beim Sieden sich ausscheidende Alaunmehl entfernt und der geringe Rest von Thonerde schliefslich durch Kalkmilch niedergeschlagen. Man vereinigt hierauf alle Laugen, verwandelt durch Fällen mit Chlorbaryum die Salze in Chlormetalle, dampft zur Trockene ein und zieht das Chlorlithium und Chlorcalcium mit absolutem Alkohol aus, fällt nach Entfernung des Alkohols den Kalk mit oxals. Ammoniak und einem etwaigen Metallgehalt durch wenig Schwefelammonium aus und concentrirt das nun völlig reine Chlorlithium im grofsen silbernen Kessel. Durch Fällung mit Ammoniak und kohlens. Ammoniak erhält man dann das Lithiumcarbonat als einen schneeweifsen, sehr lockeren Niederschlag, der durch Auswaschen mit 60proc. Weingeist leicht völlig chlorfrei erhalten werden kann.

Filsinger hat ferner bei dieser Gelegenheit die Verbindungen der *Borsäure* mit *Lithion* näher untersucht und folgende 3 Salze erhalten können:

1863, 182; C. Reichardt, Jahresber. f. 1864, 186; A. Schrötter, Jahresber. f. 1864, 186; R. Mierzinsky, Jahresber. f. 1868, 196; L. Smith, Jahresber. f. 1871, 914; Kraut, Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, 6. Aufl., 2, 234; Stolba, Jahresber. f. 1870, 307.


$Li_2O \cdot 2\,B_2O_3 + 5\,H_2O$;

$Li_2O \cdot 3\,B_2O_3 + 6\,H_2O$;

$Li_2O \cdot 4\,B_2O_3 + 10\,H_2O$.

Die beiden ersten Salze bilden sich beim Lösen von Lithiumcarbonat in freier Borsäure; das erste, wenn das Carbonat, das zweite, wenn die Borsäure im Ueberschufs vorhanden ist. Das dritte Salz entsteht, wenn essigs. Lithion mit Borsäure anhaltend gekocht und zur völligen Verflüchtigung der Essigsäure öfters zur Syrupsconsistenz eingedampft wird. Alle drei Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol unlöslich. Die beiden ersteren krystallisiren nicht, sondern trocknen zu einer gummiähnlichen Masse ein, die jedoch durch längere Alkoholeinwirkung in ein körniges Pulver zerfällt. Das letztere Salz scheidet sich bei längerem Stehen in weifsen harten, krystallinischen Krusten aus.

K. Kraut, M. Nahnsen und E. Cuno (1) haben verschiedene Doppelsalze von *pyrophosphors. Lithionnatron und Lithionkali* dargestellt. Mischungen von wässerigem pyrophosphors. Natron und Chlorlithium scheiden beim Stehen in der Kälte nur dann ein Doppelsalz ab, wenn das Lithionsalz vorwaltet, und auch beim Erhitzen der Mischungen bildet sich um so eher ein Niederschlag, je gröfser die Menge des Lithiumsalzes ist. Bei grofsem Ueberschufs von Natronsalz bildet sich erst nach längerem Sieden ein krystallinischer Niederschlag. Je nach dem Verhältnifs der in Lösung befindlichen Salze besitzen diese Niederschläge verschiedene Zusammensetzung. In der gleichen Weise, wenn auch schwieriger, lassen sich Doppelsalze zwischen pyrophosphors. Kali und Lithion erhalten.

R. Godeffroy (2) hat die Atomgewichte des *Cäsiums* und *Rubidiums* aus den Chlorverbindungen dieser Elemente durch Fällung des Chlors mit Silbernitrat bestimmt und für das Cäsium das Atomgewicht 131·557 oder 131·6, für das Rubidium 85·525 oder 85·5 gefunden. Zur Trennung der beiden Alkalimetalle hat Er die schon von Redtenbacher (3) angegebene Methode

(1) Ann. Chem. 182, 165. — (2) Ann. Chem. 181, 176. — (3) Jahresber. f. 1865, 704; vgl. Bunsen, Jahresber f. 1861, 172 u. f. 1863, 187;

der fractionirten Krystallisation der Alaune dieser Alkalimetalle als den am sichersten und raschesten zum Ziele führenden Weg empfohlen.

Derselbe (1) hat die Eigenschaften einiger *Cäsium- und Rubidium*verbindungen beschrieben. *Cäsiumplatinchlorür* $PtCl_2 . 2CsCl$ bildet sich, wenn Cäsiumplatinchlorid mit reiner Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom bis zum Schmelzen erhitzt wird. Beim Eindampfen der vom metallischen Platin abfiltrirten rothen Flüssigkeit scheiden sich große, nadelförmige Krystalle ab, welche mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet zu obiger Formel führen. Es bildet lange monokline vollkommen luftbeständige Prismen, die im durchfallenden Licht tief dunkelroth, im auffallenden gelbgrün erscheinen und einen schönen Farbenglanz besitzen. Dieselben schmelzen unverändert, werden aber durch Glühen in metallisches Platin und Chlorcäsium zersetzt, indem Chlor entweicht. Sie sind in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol nicht löslich.

100 Th. Wasser lösen bei	20°	3·4 Th. Salz.
" " " " "	40°	6·73 " "
" " " " "	60°	8·68 " "
" " " " "	80°	10·92 " "
" " " " "	100°	12·10 " "

Die gelbrothe Lösung wird durch Kochen nicht verändert, bei Zusatz von Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein. Vollständiger ist diese, wenn die wässerige Lösung mit Glycerin gekocht wird; man kann auf diese Weise sämmtliches Platin aus der Flüssigkeit herausfällen. Das reine *Chlorcäsium* $CsCl$, welches vollkommen luftbeständig und nicht zerfliefslich ist, scheint nicht im regulären System zu krystallisiren. Nach den Beobachtungen von Streng bildet es Rhomboëder, deren Flächen

Heintz, Jahresber. f. 1862, 121 u. f. 1865, 169; Piccard, Ebendas. 1862, 123; Böttger, Ebendas. 1863, 185; Schrötter, Ebendas. 1864, 186; Allen, Ebendas. 1862, 122; Lecoq de Boisbaudran, Ebendas. 1872, 235; Stolba, Ebendas. 1866, 151 u. f. 1870, 307 u. 985. — (1) Arch. Pharm. [3] 9, 343.

stark gerundet sind. *Cäsiumpalladiumchlorür* bildet sich als gelber Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von Cäsiumchlorid mit Palladiumchlorür, derselbe löst sich beim Kochen mit viel Wasser auf, indem sich alles Palladium als schwarzes Pulver abscheidet. — *Chlorrubidium* RbCl krystallisirt regulär, ∞O∞ vorherrschend. *Rubidiumantimonchlorid* $SbCl_3$. 6 RbCl bildet hexagonale Tafeln der Combination 0P . P, untergeordnet findet sich ∞P. Die Flächen von P sind stark horizontal gestreift. Der Seitenkantenwinkel wurde zu 129°30′ gefunden, woraus sich das Verhältniſs der Nebenaxen zur Hauptaxe 1 : 1·836 berechnet. *Rubidiumeisenchlorid* Fe_2Cl_6 . 6 RbCl entsteht beim Eindampfen der Lösung von Eisenchlorid und Rubidiumchlorid mit etwas Salzsäure in der Form kleiner gelbrother rhombischer vollständig luftbeständiger Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, durch conc. Salzsäure aber als gelbrother Niederschlag gefällt werden. In Alkohol und Aether ist es nicht löslich. Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt es sich theilweise unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. Eine genaue Messung war wegen der Kleinheit der Krystalle unmöglich. Beobachtet wurden ∞P = 132°, ∞P∞ (∞P : ∞P̆∞) = 118°30′, P̄∞ = 72° in Axe c, mP̆∞ = 71°20′ in Axe c, P untergeordnet; das Axenverhältniſs a : b : c ist ungefähr 0·59 : 1 : 0·82.

Weiter hat Derselbe (1) die *silicowolframsauren Salze des Cäsiums und Rubidiums* dargestellt und gefunden, daſs beide schwerlöslich sind. — *Cäsiumsalz.* Versetzt man daher eine wässerige Lösung von Chlorcäsium mit Silicowolframsäure (nach den Angaben von Marignac (2) dargestellt), so entsteht sofort ein weiſser krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und getrocknet bei der Analyse (s. d. analyt. Theil dieses Berichts) die Formel $SiW_{12}O_{42}Cs_8$ ergiebt. Es ist ein weiſses krystallinisches Pulver. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° nur 0·005 Thl., bei 100° 0·52 Thl. des Salzes, oder 1 Thl. Salz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1868; Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 679. — (2) Jahresber. f. 1864, 220.

löst sich bei 20° in 20000 Thl., bei 100° in 192 bis 200 Thl. Wasser auf. In Alkohol ist das Salz fast vollkommen unlöslich und ebenso in salzsäurehaltigem Wasser, dagegen löst es sich in verdünntem Ammoniak nicht unbeträchtlich auf. — *Rubidiumsalz* wird in derselben Weise bei Anwendung von Chlorrubidium als weißer Niederschlag gefällt. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 0·69 Thl., bei 100° 5·06 Thl. des Salzes, oder 1 Thl. Salz löst sich bei 20° in 145 bis 150 Thl., bei 100° in 19 bis 20 Thl. Wasser auf. In Alkohol ist es gleichfalls unlöslich, in salzsäurehaltenden Wasser schwer löslich, dagegen außerordentlich leicht löslich in ammoniakalischem.

Bei diesem Anlaß hat Derselbe auch die *Löslichkeit anderer Cäsium- und Rubidiumsalze* mit der Löslichkeit der übrigen Alkalimetallsalze verglichen und das eigenthümliche Resultat erhalten, daß beinahe sämmtliche einfache Salze des Cäsiums und Rubidiums bedeutend leichter löslich sind als diejenigen der übrigen Alkalimetalle, daß dagegen alle Doppelsalze, sowie die Salze mit complicirteren Säureradikalen bedeutend schwerer löslich sind als die übrigen Alkalimetalle.

E. Frey (1) hat eine Notiz über die Darstellung der *Erdalkalimetalle* auf electrolytischem Wege veröffentlicht und darauf aufmerksam gemacht, daß vor Allem eine genaue Beobachtung aller von Bunsen (2) angegebenen Einzelheiten erforderlich ist, um gute Resultate sicher zu erhalten. Nur in der angegebenen Stromstärke 90° wich Er ab, indem Er fand, daß eine solche von 60° die reichste Ausbeute giebt. In Betreff des *Calciums* bemerkt Er, daß es nicht messinggelb, sondern wie Aluminium aussehe, daß es spröde sei und sich nicht zu Blech oder Draht ausdehnen lasse. Das *Strontium* ist dagegen ein hellmessinggelbes sehr geschmeidiges Metall, läßt sich auswalzen und zu Draht ziehen, oxydirt sich aber rascher als das Calcium. Das *Baryum* im compacten Zustande zu erhalten, ist Ihm wegen des hohen Schmelzpunktes, der oberhalb dem des Roheisens zu

(1) Ann. Chem. **183**, 367. — (2) Jahresber. f. 1854, 321 u. f. 1855, 320.

liegen scheint, nicht gelungen. Dagegen konnte Er das Metall aus dem Amalgam im zusammengesinterten Zustande erhalten. Das auf elektrolytischem Wege dargestellte *Cer* besitzt alle Eigenschaften, die von Wöhler (1), der es aus dem Chlorür durch Reduction mit Natrium erhalten hatte, angegeben worden sind.

E. Duvillier (2) hat Seine (3) Versuche über die Einwirkung der Salpetersäure auf *phosphorsaures und arsensaures Baryum und -Blei* ausführlich zusammengestellt.

A. Wurtz (4) veröffentlicht jetzt erst die Analysen, welche die Zusammensetzung der *phosphorigsauren Erdalkalien* nach der allgemeinen Formel $PO_3H\ddot{R}$ oder $P_2O_6H_4\ddot{R}$, deren Richtigkeit von Rammelsberg (5) in Frage gezogen wurde (vgl. diesen Bericht S. 200), begründen sollen.

F. Pisani (6) beschreibt ein krystallisirtes *Baryumsilicat*, welches Er als Absatz in einem Glase, in welchem mehrere Jahre lang Barytwasser aufbewahrt wurde, beobachtet hat. Dasselbe hat zur Grundform ein orthorhombisches Prisma von 97°4′. Die Krystalle sind nach der grofsen Diagonale zu sehr verlängert und gleichen vollkommen den Krystallen des Barytins von Pribram in Böhmen. Seine Zusammensetzung entspricht am nächsten der Formel $BaSiO_3 + 6\,H_2O$ (7).

(1) Jahresber. f. 1867, 197. — (2) Ann. chim. phys. [5] 8, 250. — (3) Jahresber. f. 1875, 198. — (4) Compt. rend. 82, 987. — (5) Jahresber. f. 1867, 141. — (6) Compt. rend. 82, 1056. — (7) Pisani giebt als Formel dieses Silicats $3\,BaO \,.\, 2\,SiO_3 + 2\,HO$ an. Dieselbe ist jedoch abgesehen davon, dafs die alten Atomgewichte (z. B. für Si = 21) zu Grunde gelegt worden sind, in Beziehung auf den Wassergehalt ganz falsch berechnet, wie sich leicht aus Seinen angeführten Analysen :

SiO_2	18·66	18·1 Proc.
BaO	46·83	47·3 „
H_2O	33·83	33·7 „

nachweisen läfst, indem sich das Sauerstoffverhältnifs von $SiO_2 : BaO : H_2O$ nicht, wie Er angiebt, wie 6 : 3 : 2, sondern wie 2 : 1 : 6 verhält.

C. H.

R. Fafsbender (1) berichtet über einige *Doppelsalze des Calciumsulfats* mit anderen Salzen. *Ein Doppelsalz* $CaSO_4.K_2SO_4 + H_2O$, das zuerst von Philips (2), H. Rose (3) und Anderen beobachtet, von Struve (4) durch Behandeln von Gyps mit Kaliumnitrat, -chlorür und -jodür erhalten wurde, bildet sich sehr leicht beim Auflösen von Kaliumsulfat in einer gesättigten Gypslösung. Die Abscheidung in feinen seideglänzenden Nadeln beginnt fast augenblicklich, dauert aber monatelang fort. Dasselbe Doppelsalz wird auch erhalten durch Behandlung von Gyps mit Kaliumsulfatlösung und durch Auflösen von Kaliumsulfat in einer mit Gyps gesättigten Lösung von Salpeter. Ein *Calcium-Ammoniumsulfat* $CaSO_4.(NH_4)_2SO_4 + H_2O$, welches Popp (5) beim Abdampfen von Lagunenwasser beobachtet zu haben glaubte, existirt in der That. Es wird erhalten, wenn 285 g Ammoniumsulfat zu 800 cbcm gelöst, mit Gyps gesättigt, bis zu 600 bis 500 cbcm eingedampft und bei 40 bis 50° filtrirt werden. Es scheint, dafs diese Concentrationsverhältnisse ziemlich genau eingehalten werden müssen, da es durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt wird. Ein *Kalium-Calciumsulfatchlorid*, $CaSO_4 . K_2SO_4 . 2 KCl + H_2O$, wird am besten erhalten, wenn in eine bei 16° gesättigte Lösung von Chlorkalium und Gyps ein geringer Ueberschufs von Kaliumsulfat eingetragen wird. Es erfolgt die Abscheidung eines krystallinischen Salzes von obiger Zusammensetzung. Es ist wahrscheinlich, dafs auch Struve dieses Salz bei der Einwirkung von Chlorkalium auf Gyps erhalten hat. — In Chlorammonium ist Gyps reichlich löslich (1 : 92 bei 15°), auf Zusatz von Kaliumsulfat entsteht jedoch kein analoges Doppelsalz, sondern es erfolgt eine krystallinische Abscheidung von reinem Gyps. Auch in gesättigten Salpeterlösungen ist Gyps ziemlich löslich (1 : 82 bei 15·5°; 1 : 69 bei 20°); beim Eintragen von Kaliumsulfat entsteht das krystallisirte Doppelsalz $CaSO_4 . K_2SO_4 + H_2O$, dem jedoch hart-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1358. — (2) Jahresber. f. 1850, 298. — (3) Jahresber. f. 1854, 292. — (4) Jahresber. f. 1869, 255. — (5) Jahresber. f. 1870, 312.

näckig noch Salpeter anhängt. In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist Gyps absolut unlöslich, aus einer gesättigten Gypslösung wird durch Magnesiumsulfat aller Gyps mit einem Theil des Magnesiumsulfats niedergeschlagen, so dafs man diefs in einigen Fällen zu einer vereinfachten Methode der Scheidung kleiner Mengen Kalk von viel Magnesia verwenden kann.

Senft (1) hat beobachtet, dafs *Calciumcarbonat* nicht nur durch kohlensäurehaltiges Wasser, sondern auch durch humin- und quellsaures Ammonium aufgelöst wird. Namentlich letzteres vermag eine grofse Menge Carbonat aufzulösen und scheidet dasselbe beim Verdunsten in offener Schale als rhomboëdrischen Kalkspath ab, während eine kohlensaure Auflösung unter diesen Umständen nadelförmige Arragonitkrystalle liefert. Hieraus dürfte der Schlufs zu ziehen sein, dafs unter sonst gleichen Bildungsverhältnissen in der Natur Arragonit aus kohlensauren Lösungen und Kalkspath aus quellsäurehaltigen Lösungen sich bildet.

H. P. Armsby (2) hat den Einflufs verschiedener Bedingungen, insbesondere den der Temperatur und der Zeit auf die Wechselwirkung zwischen *Schwefelsäure* und *phosphors. Kalk* $Ca_3(PO_4)_2$ festzustellen gesucht, und zu diesem Zwecke in ammoniakalischer Lösung gefällten phosphors. Kalk mit einer mäfsig verdünnten Schwefelsäure (in 1 cbcm 0·8605 SO_3 enthaltend) zusammengemischt und dann folgenden Bedingungen unterworfen :

Versuch I das Gemisch wurde $2^1/_2$ Stunden lang bei 100° digerirt.
„ II „ „ „ „ „ „ bei gewöhnl. Temp. digerirt.
„ III „ „ „ „ „ „ „ „ „ „
„ IV „ „ „ $^1/_2$ „ „ „ „ „ „
„ V „ „ „ 5 Minuten „ „ „ „ „

Es wurden folgende Mengen löslicher Phosphorsäure erhalten, wobei zu bemerken ist, dafs wenn die Reaction nach der Gleichung : $Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$ verläuft, theoretisch 100 Proc. erhalten werden sollten :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1799; Ber. über die Naturforscherversammlung. — (2) J. pr. Chem. [2] **13**, 333; Sill. Am. J. [3] **12**, 46.

		I	II	III	IV	V
Angewandt	$Ca_3(PO_4)_2$	2·784	2·972	4.377	4·377	4·377
„	H_2SO_4	0·875	1·113	1·405	1·405	1·405
Gefunden	H_3PO_4	0·282	0·420	0·555	0·507	1·305
In Proc. berechnet	H_3PO_4	32·2	37·7	39·5	36·1	92·8.

In einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher das Gemisch unter folgenden Bedingungen :

I	3	Stunden lang	bei	100°
II	3	„ „	„	20°
III	1/2	„ „	„	20°
IV	5	Minuten „	„	20°

gestanden hatte und der Niederschlag mittelst der Luftpumpe abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis das Filtrat mit Magnesiamixtur kaum noch eine Trübung gab, konnten im Filtrat folgende Phosphorsäuremengen bestimmt werden :

		I	II	III	IV
Angewandt	$Ca_3(PO_4)_2$	1·751	1·751	1·751	1·751
„	H_2SO_4	0·438	0·438	0·438	0·438
Gefunden	H_3PO_4	0·172	0·200	0·209	0·415
Proc. der theoret.	H_3PO_4	39·2	45·6	47·7	94·7.

Nach diesen Versuchen scheint die Reaction zwischen gleichen Molekülen phosphors. Kalk und Schwefelsäure in zwei Phasen zu verlaufen. 1) Zuerst wirkt die Schwefelsäure auf die Hälfte des phosphors. Kalks nach der Gleichung : $Ca_3(PO_4)_2 + 2 H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2 CaSO_4$. 2) Sodann wirkt das Phosphat $CaH_4(PO_4)_2$ auf die andere Hälfte des phosphors. Kalks in der von Piccard (1) angegebenen Weise ein, indem das unlösliche einfach saure Phosphat $CaHPO_4$ entsteht :



$$CaH_4(PO_4)_2 + Ca_3(PO_4)_2 = 4 CaH . PO_4.$$

Wie die Länge der Zeit scheint auch eine Erhöhung der Temperatur die letztere Reaction zu begünstigen (2).

(1) Jahresber. f. 1866, 168. — (2) Vgl. Erlenmeyer, Jahresber. f. 1878, 252.

C. Stahlschmidt (1) hat Seine (2) Ansicht, dafs der *Chlorkalk* als ein Kalkhydrat zu betrachten sei, in welchem 1 H durch 1 Cl vertreten sei, dafs ferner bei der Bildung des Chlorkalks aus getrocknetem Kalkhydrat und Chlor Wasser und Chlorcalcium entstehe, und dafs endlich beim Zusammenkommen mit Wasser die chlorenthaltende Verbindung in unterchlorigs. Kalk und Kalkhydrat zerfalle, in ausführlicher Weise begründet. Seine Versuche bestätigen im Allgemeinen die Beobachtungen Tschingianjanz' (3), dafs ein gewisses Kalkhydrat mit der gröfsten Leichtigkeit Chlor aufnimmt, während bei einem anderen auf dieselbe Weise dargestellten Hydrat die Absorption nur sehr langsam von Statten geht. Eine genaue Erklärung für dieses verschiedene Verhalten zu geben, ist Ihm unmöglich. Es scheint, dafs kleine Veränderungen, welche durch das Brennen des kohlens. Kalks, Löschen des Aetzkalks und Trocknen des Kalkhydrats hervorgerufen werden, einen für die Chlorkalkbildung ungünstigen Aggregatzustand herbeiführen. Operirt man mit der nöthigen Sorgfalt, so erhält man schliefslich einen Chlorkalk mit ca. 39 Proc. wirksamem Chlor, entsprechend der Gleichung :



$$3\,CaO_2H_2 + 4\,Cl = 2\,CaO_2HCl + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Wendet man jedoch wie Göpner (4) feuchtes Chlor an, so kann man einen Chlorkalk von 40 resp. 42 Proc. wirksamem Chlor erzielen, indem nach Seiner Anschauungsweise ein Theil der Verbindung CaO_2HCl durch die Feuchtigkeit in unterchlorigs. Kalk und Kalkhydrat zerlegt wird; welch' letzteres durch Chlor aufs Neue in CaO_2ClH übergeführt wird, wodurch der Gehalt an wirksamem Chlor steigt. Da in dem fabrikmäfsig dargestellten Chlorkalk beiläufig 8 Proc. überschüssiges Wasser enthalten sind, so ist Er der Ansicht, dafs in dem gewöhnlichen Handelsproduct aufser der Verbindung CaO_2HCl auch noch fertiger unterchlorigs. Kalk in wechselnden Mengen vorkommt.

(1) Dingl. pol. J. 221, 243 u. 335. — (2) Jahresber. f. 1875, 197. — (3) Jahresber. f. 1869, 1046. — (4) Jahresber. f. 1873, 249.

Er kritisirt schliefslich in eingehender Weise die Untersuchungen von **Göpner** (1) und **Kolb** (2) über die Constitution des Chlorkalks und sucht die von Denselben aufgestellten Formeln als manchen Zersetzungen des Chlorkalks nicht entsprechend nachzuweisen.

P. **Caspari** (3) zieht aus der Bearbeitung einer Preisfrage, in welcher Form das *Chlor im Chlorkalk und anderen bleichenden Verbindungen* enthalten sei, den Schlufs, dafs 1) in den bleichenden Verbindungen unterchlorige Säure vorhanden sei, 2) dafs dieselbe unter Umständen frei oder gebunden vorkomme, 3) dafs neben der unterchlorigen Säure stets eine entsprechende Menge Metallchlorid enthalten sei. Zu einem ähnlichen Resultat gelangt auch L. **Limpach** (4) bei der Lösung derselben Preisaufgabe. 1) Die Bleichflüssigkeiten enthalten unterchlorigs. Salz und Chlorid. 2) Der Chlorkalk ist Kalkhydrat, dessen eines Hydroxyl und dessen zweites Hydroxylwasserstoff durch Chlor ersetzt sind :



$$\left(Ca\begin{matrix}Cl\\OCl\end{matrix}\right).$$

H. **Hammerl** (5) hat die *Löslichkeit des krystallisirten Chlorcalciums* $CaCl_2 . 6 H_2O$ zwischen — 22·2° und + 26·53° (dem Schmelzpunkt der krystallisirten Verbindung) mit folgendem Resultat bestimmt. Die gesättigte Lösung enthält :

bei	— 22°	32·24	Proc.	$CaCl_2$	(wasserfrei).
„	0°	36·91	„	„	„
„	+ 7·39°	38·77	„	„	„
„	+ 13·86°	41·03	„	„	„
„	+ 19·35°	42·50	„	„	„
„	+ 23·46°	44·15	„	„	„
„	+ 24·47°	45·33	„	„	„
„	+ 27·71°	46·30	„	„	„
„	+ 29·53°	50·67	„	„	„

(1) Jahresber. f. 1873, 249. — (2) Jahresber. f. 1867, 192. — (3) Arch. Pharm. [3] 8, 229. — (4) Ebendas. 232. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 1875, 72, 287.

Derselbe (1) beschreibt ein neues krystallisirtes **Hydrat** des *Chlorcalciums* mit 4 Mol. Wasser $CaCl_2 + 4 H_2O$, **welches** sich aus dem 6 fach gewässerten Salz $CaCl_2 + 6 H_2O$ **durch** öfteres Schmelzen und Wiedererstarrenlassen in wohlausgebildeten Krystallen erhalten läfst. Das bei 29·5° schmelzende Hydrat $CaCl_2 + 6 H_2O$ verwandelt sich dabei in eine übersättigte Lösung von $CaCl_2 + 4 H_2O$, deren Krystallisation zu einer Temperatursteigerung bis 31·37° Anlafs geben kann.

S. Kern (2) hat Seine (3) Versuche über die **Einwirkung** des metallischen *Magnesiums auf Metallsalzlösungen* weiter fortgesetzt. 1) In einer Lösung von *Bleinitrat* wird dasselbe rasch mit pulverigem Blei bedeckt, das sich bald in Bleioxydhydrat verwandelt. 2) *Strontiumlösungen* erfordern eine viel längere Zeit, erst nach einer zweitägigen Berührung wird ein weifser Niederschlag erhalten, der aus Strontianhydrat besteht. 3) *Quecksilberchlorid* giebt mit Magnesium einen grauen Niederschlag, der beim Erhitzen roth wird und aus einer dritten Modification des Quecksilberoxyds besteht. 4) Mit *Platinchlorid* in Berührung entwickelt es Wasserstoff und bildet einen schwarzen, aus Pt und PtO_2 bestehenden Niederschlag. 5) Aus *Eisenchlorid* wird Eisenoxydhydrat — 6) aus *Zinksalzen* Zinkoxydhydrat abgeschieden. 7) Mit *Natriumchloridlösung* entwickelt es langsam Wasserstoff unter Bildung von Natronhydrat. 8) *Manganoxydullösungen* werden unter Abscheidung von braunem Manganoxydoxydul, 9) *Uransalze* unter Bildung von gelbem Uranoxyd zersetzt. 10) Eine Lösung von *Kaliumdichromat* wird nur langsam angegriffen unter Bildung von Magnesiumdichromat und Kalihydrat. 11) Auf *Aluminiumlösung* ist die Wirkung eine sehr schwache. 12) Mit *Palladiumlösung* entwickelt es Wasserstoff, und es bildet sich Palladiummonooxyd neben etwas metallischem Palladium, das sich zu Palladiumwasserstoff, Pd_2H, verbindet. 13) In einer *Kupferlösung* wird es rasch mit metallischem Kupfer

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 1875, **72**, 667. — (2) Chem. News **31**, 112 u. 236. — (3) Jahresber. f. 1875, 212.

bedeckt. 14) In einer *Salmiaklösung* wird sehr rasch Wasserstoff entwickelt.

A. Cossa (1) hat über die Darstellung und Eigenschaften des *Fluormagnesiums*, $MgFl_2$, Mittheilung gemacht. Durch Zusatz von Fluorkalium zu einer wässerigen Lösung von Magnesiumsulfat erhält man einen Niederschlag, welcher auch bei 100° noch gallertig bleibt, sich langsam absetzt, das Filter verstopft und sich nur schwer durch Decantiren auswaschen läfst. Leichter läfst sich die Verbindung erhalten, wenn man reines geglühtes Magnesiumoxyd mit reiner Flufssäure behandelt, durch Erwärmen auf dem Wasserbade den Säureüberschufs vertreibt und zuletzt schwach glüht. Die weifse pulverige Masse erscheint selbst bei starker Vergröfserung vollkommen amorph. Wenn es dagegen bei der Schmelztemperatur des Roheisens geschmolzen wird, so erstarrt es als krystallinische Masse, welche aus kleinen Prismen besteht. Etwas gröfsere Krystalltäfelchen lassen sich durch Zusammenschmelzen des Fluormagnesiums mit Chlorkalium und Chlornatrium im Platintiegel, langsames Erkaltenlassen der Schmelze und vollständiges Auswaschen derselben darstellen. Versuche, dasselbe direct krystallisirt zu erhalten, mifslangen bis jetzt. Bei der Einwirkung von trockenen Flufssäuredämpfen auf Magnesia im Platinrohr bildet sich die amorphe Verbindung und eben so wenig wird eine Krystallisation beobachtet, wenn man das Fluormagnesium mit verdünnter Salzsäure einige Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren auf 250° erhitzt. Das krystallisirte Fluormagnesium läfst sich im polarisirten Licht als doppelbrechend erkennen, die Krystalle zeigen deutlich die tetragonale Combination (110) (100) des *Sellaïts* (2), auch die Zwillinge entsprechen vollkommen denjenigen des Sellaïts, wie auch die anderen physikalischen Eigenschaften spec. Gew. 2·857 bei + 12°, Härte = 6, es phosphorescirt, wenn die Krystalle zuerst der Wirkung eines Inductionsstromes ausgesetzt und darauf erwärmt werden, es schmilzt ohne merkliche Zer-

(1) Zeitschr. für Krystallographie u. s. w. [2] 1, 207. — (2) J. Stüver, Jahresber. f. 1868, 1020.

setzung bei sehr hoher Temperatur, ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme concentrirter Schwefelsäure, und bildet wie das Fluorcalcium mit den Sulfaten der Erdalkalien leicht schmelzbare Doppelverbindungen, die jedoch wenig beständig sind und von denen namentlich die Doppelverbindung von Calciumsulfat schon durch Wasser zersetzt wurde. Auch die von Friedel bei gewöhnlicher Temperatur stattfindende Zersetzung des Fluorcalciums durch Aluminiumsulfat in Calciumsulfat und Fluoraluminium konnte Er bei dem Fluormagnesium constatiren.

J. W. Mallet (1) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von metallischem *Aluminium auf Natriumcarbonat* bei sehr hohen Temperaturen, wie sie in einem gut ziehenden Windofen bei Anwendung von Retortenkohle als Brennmaterial erreicht werden können, das Natrium reducirt und so vollständig verflüchtigt wird, dafs dasselbe kaum noch spektroskopisch nachgewiesen werden kann. Aufser dem geschmolzenen Regulus von metallischem Aluminium bestand der Rückstand im Tiegel aus einer dunkelgrauen, fast schwarzen zusammengesinterten porösen Masse, in welche glänzende Krystalle von farbloser Thonerde eingebettet waren. Kohlenstoff wurde in diesem Rückstand in drei verschiedenen Formen gefunden : 1) der weitaus gröfsere Theil war schwarz undurchsichtig, pulverig-amorph und ohne Glanz; 2) in Hohlräumen des Tiegelrückstandes wurden wenige zarte Flocken gefunden, welche unter dem Mikroskop als lange schwarze undurchsichtige Fäden mit ebener glänzender Oberfläche erschienen und vollständig unter Bildung von Kohlensäure verbrannten; 3) wurden andere weniger lange und dickere Fäden gefunden, welche unter dem Mikroskop ähnlich aussahen, nur dafs ihre Oberfläche nicht glatt war, sondern eine Reihe von knorrigen Erhabenheiten zeigte; beim Verbrennen hinterliefsen sie eine merkbare Spur von Asche. Auf der Oberfläche des Aluminiumregulus wurde bei allen diesen Versuchen eine kleine Menge krystallinischer gelb gefärbter Partikelchen

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 349.

wahrgenommen, welche nebst einer amorphen gelben Masse in etwas gröfserer Menge beim Auflösen des Aluminiums in sehr verdünnter Salzsäure zum Vorschein kamen. Die nähere Untersuchung ergab, dafs dieselben aus *Stickstoffaluminium* von der wahrscheinlichen Zusammensetzung Al_2N_2 bestanden. Dasselbe ist blafsgelb wenn amorph, prächtig honiggelb und durchscheinend wenn krystallisirt. Die Form der Krystalle konnte jedoch wegen der aufserordentlichen Kleinheit nicht genauer bestimmt werden. Dieselben sind sehr zerbrechlich und nicht hart genug, um Glas zu ritzen. Das spec. Gewicht konnte wegen der geringen Menge nicht ermittelt werden. An feuchter Luft wurden sie allmählich schwefelgelb und zerfallen nach einer Woche oder zwei in weifse Thonerde, unter Ausgabe von Ammoniak. Säuren und kaustische Alkalien greifen die Verbindung, wenn concentrirt sehr rasch, wenn verdünnt langsamer an, unter Bildung von Ammoniak oder einem Ammoniumsalz und einer entsprechenden Thonerdeverbindung. Für sich an der Luft erhitzt wird es nur langsam in Thonerde verwandelt, durch Schmelzen mit Alkalien wird es rasch unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt.

Derselbe (1) hat beim Erhitzen von *Aluminium mit Kalk, Baryt* und *Strontian* auf die höchste Temperatur, welche mittelst eines Windofens hervorzubringen war, stets einen mehrere Procente betragenden Verlust an Erdalkalien beobachtet, welchen Er einer Reduction zu den Metallen und einer Verflüchtigung dieser zuschreibt.

G. Gustavson (2) hat die Einwirkung des *Jodaluminiums* auf *Kohlenstoffchloride* näher (3) untersucht und gefunden, dafs es auf Hexachlorbenzol C_6Cl_6 und Tetrachloräthylen C_2Cl_4 nicht einwirkt, auf Hexachloräthan dagegen reagirt unter Bildung von Aluminiumchlorid, Tetrachloräthylen und freiem Jod nebst einer amorphen jodhaltigen Kohlenstoffverbindung. Auf Trichlorhydrin

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 354. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1607 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 530 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1874, 317 und 324.

ist die Einwirkung eine energische, indem Jod, Allyljodür und Al_2Cl_6 auftritt.

C. Rammelsberg (1) ist in Folge der specifischen Wärmebestimmung durch Hillebrand (2) zu der Ansicht übergetreten, die Atomgewichte des *Cers, Lanthans, Didyms, Yttriums* und *Erbiums* um das Anderthalbfache ihres Werthes zu erhöhen. Er hat dann versucht, die Formeln der natürlichen Verbindungen der Cer- und Yttriummetalle mit den abgeänderten Atomgewichten in Einklang zu bringen.

R. Hornberger (3) hat festzustellen versucht, ob und wie weit die in vielen Verbindungen des *Zirkoniums* zu Tage tretende Analogie mit denjenigen des Siliciums auch auf organischem Gebiete sich verfolgen läfst. Seine in dieser Richtung angestellten Versuche fielen jedoch sämmtlich negativ aus, indem es Ihm nicht gelang, den Kieselsäureäthern entsprechende Verbindungen zu erhalten. Das Zirkonium verhält sich im Gegentheil organischen Atomgruppen gegenüber electropositiv wie eine Erde, so dafs nur solche Verbindungen dargestellt werden konnten, welche durch Vertretung des Wasserstoffs einer Säure entstehen. Zur Darstellung der reinen Zirkonerde bedient Er sich der von Marignac (4) vorgeschlagenen Methode, den Zirkon oder Hyacinth durch Glühen mit Kaliumdifluorid aufzuschliefsen; nur in der Behandlung des resultirenden Kaliumzirkoniumfluorids weicht Sein Verfahren etwas von dem Marignac's ab, indem Er es vorzieht, statt das Salz durch Schwefelsäure zu zersetzen und nachheriges Glühen in Zirkonoxyd und schwefels. Kali zu verwandeln und das letztere durch Auslegen zu entfernen, das durch Schwefelsäure zersetzte Doppelsalz nur zur Entfernung der Flufssäure und des gröfsten Theils der freien Schwefelsäure zu verdampfen und aus dem in viel Wasser gelösten Salzgemisch in der Kälte das Zirkonerdehydrat durch Ammoniak zu fällen. Versetzt man eine Lösung von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1580. — (2) Dieser Bericht S. 74. — (3) Ann. Chem. **181**, 232. — (4) Jahresber. f. 1860, 134.

Zirkoniumsulfat mit Rhodanbaryum, so erhält man zunächst eine farblose Lösung von Zirkoniumrhodanid, welche sich jedoch sehr bald zersetzt, indem sich ein gelber Körper (wahrscheinlich Pseudoschwefelcyan) abscheidet, während es in *Zirkoniumrhodanür* $Zr(CNS)_2$ übergeht. Ferrocyankalium erzeugt in Zirkonerdelösungen einen gelblichweifsen, bald grünlichblau werdenden Niederschlag, der getrocknet ein schön blaues, einen Stich ins Grünliche zeigendes, in Wasser unlösliches, durch Säuren unter Cyanwasserstoffentwickelung lösliches Pulver darstellt, dessen Zusammensetzung $\overset{vi}{Fe_2}(CN)_{12}Zr_3$ dem Turnbull's-blau $\overset{vi}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{''}{Fe_3}$ entspricht. Bemerkenswerth ist namentlich das Verhalten der Zirkonerde gegen Weinsäure und deren Alkalisalze. Weinsaure Alkalien geben mit Zirkonsalzlösungen einen weifsen Niederschlag von weins. Zirkon, dessen Zusammensetzung am wahrscheinlichsten der Formel :



entspricht. Die Löslichkeit dieses Niederschlags in ätzenden und weins. Alkalien spricht für die Existenz leicht löslicher Doppelsalze, deren Darstellung in krystallisirter Form Ihm auch beim Erhitzen von Kalium- und Natriumditartrat mit Zirkonerde gelang, über deren Constitution sich jedoch bis jetzt noch nichts Bestimmtes sagen läfst, da sie sehr geneigt sind, in Salze von verschiedener Zusammensetzung sich zu spalten.

Lecoq de Boisbaudran (1) hat weitere Mittheilungen über das von Ihm (2) entdeckte *Gallium* gemacht. Zur Gewinnung desselben aus seinen Mineralien (als besonders reich

(1) Compt. rend. **82**, 1036, 1098 und **83**, 611, 636, 663, 824, 1044; Bull. soc. chim. [2] **25**, 521 und **26**, 483; Arch. ph. nat. **56**, 45; Chem. News **34**, 150; Phil. Mag. [5] **2**, 398 u. 479; Pogg. Ann. **158**, 494 und **159**, 649. — (2) Jahresber. f. 1875, 205.

an Gallium haben sich eine schwarze Zinkblende von Bensberg, eine gelbe und durchscheinende Blende von Asturien und eine braune Blende von Pierre fitte [Argelès] erwiesen) empfiehlt Er folgendes Verfahren: Das Mineral wird je nach seiner Natur in Königswasser, Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst, in der Kälte mit metallischem Zink behandelt, filtrirt, wenn die Wasserstoffentwickelung noch sehr bemerkbar ist, hierauf mit einem großen Ueberschufs von Zink erhitzt, der gallertige Niederschlag von Salzsäure aufgenommen und aufs Neue mit Zink erhitzt, wodurch man einen zweiten gallertigen Niederschlag erhält. Der Niederschlag wird wieder in Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff behandelt, die Lösung filtrirt und nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs mit kohlens. Natron fractionirt gefällt, bis die salzsaure Lösung der erhaltenen Niederschläge nicht mehr die Galliumlinie *α* 417 erkennen läfst. Die Oxydhydrate oder basischen Salze werden nun in Schwefelsäure gelöst und die Lösung vorsichtig verdampft, bis keine oder fast keine Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen, dann nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, bis die Masse nach einiger Zeit gelöst ist. Die nahezu neutrale Lösung des Sulfats wird hierauf mit viel Wasser verdünnt und zum Kochen gebracht. Das ausgeschiedene basische Galliumsulfat wird heifs filtrirt, in wenig Schwefelsäure gelöst und ein kleiner Ueberschufs von Kalihydrat hinzugesetzt, und aus der alkalischen Lösung das Galliumoxyd durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Dieses Oxyd wird in der möglichst geringsten Menge Schwefelsäure gelöst, mit einem kleinen Ueberschufs von schwach saurem Ammoniumacetat versetzt, in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei das Gallium nicht gefällt wird, die essigsaure Lösung filtrirt und zum Kochen erhitzt. Dabei wird der gröfste Theil des Galliums gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Schwefelsäure, Versetzen mit überschüssiger Kalilauge und Electrolysiren der alkalischen Lösung wird das Gallium metallisch abgeschieden und kann durch Eintauchen der Platinelectrode in warmes Wasser und Pressen derselben zwischen den Fingern leicht von ihr abgelöst werden. Man läfst hierauf noch das Metall in chlorfreier, mit

gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure eine halbe Stunde lang bei 60 bis 70° liegen, wonach es als rein betrachtet werden kann. Auf diese Weise ist es Ihm gelungen, etwas mehr als ein halbes g reines Gallium zu erhalten und seine physikalischen und chemischen Eigenschaften genauer festzustellen. Im geschmolzenen Zustand ist es ein schön silberweißes Metall, das bei der Krystallisation eine ausgesprochene bläuliche Färbung annimmt, indem sich gleichzeitig sein Glanz merkbar vermindert. Bei passender Abkühlung erhält man leicht isolirte Krystalle in der Form basischer Oktaëder, welche dem klinorhombischen System anzugehören scheinen. Sein Schmelzpunkt wurde von Ihm zuerst bei + 29·5° angegeben, spätere Beobachtungen aber zeigten, daß derselbe bei +30·15° liegt. Sein spec. Gewicht, das Er früher unter Anwendung von 60 mg = 4·7 bei 15° bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur bestimmte, wurde bei einer zweiten Bestimmung unter Anwendung von 580 mg Metall, entsprechend den Voraussetzungen von Mendelejeff (1) gleich 5·935 bei 23° und 5·956 bei 24·45° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur gefunden. Von chemischen Eigenschaften mögen folgende noch Erwähnung finden. Die Lösungen des reinen Galliums mit essigsaurem Ammoniak versetzt werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, bei Gegenwart von Zinksalzen geht jedoch eine beträchtliche Menge Gallium in den Zinksulfidniederschlag. Die ammoniakalische Lösung des Galliums wird durch Schwefelammonium nicht getrübt, bei Gegenwart von Zink wird es aber mitgefällt, und zwar beobachtet man, daß wenn die Fällung aus saurer oder neutraler Lösung geschieht, das Gallium in den ersten Niederschlägen, wenn aus ammoniakalischer Lösung, aber in den letzten Niederschlägen enthalten ist. Es ist viel löslicher in Ammoniak als Aluminium und kann von dem letzteren durch wiederholte Behandlung damit leicht getrennt werden. Bei der fractionirten Fällung einer

(1) Jahresber. f. 1875, 207 und f. 1871, 5.

Mischung von Gallium- und Ammoniumsalzen durch kohlens. Natron wird zuerst vorzugsweise das Gallium ausgefällt, auch das Indium fällt erst nach dem Gallium aus. Das *Chlorid des Galliums* ist sehr löslich und zerfliefslich. Die concentrirte Lösung ist klar, trübt sich aber auf Zusatz von mehr Wasser, indem sich wahrscheinlich ein Oxychlorür abscheidet, das sich nur langsam wieder in verdünnter Salzsäure löst. Versetzt man die concentrirte Lösung des Galliumchlorids mit genau so viel Salzsäure, dafs man beim Verdünnen eine klare Lösung erhält, so setzt dieselbe beim Kochen einen reichlichen Niederschlag ab, der beim Erkalten wieder verschwindet. Eine schwach saure Lösung von Galliumchlorid bei gelinder Wärme verdampft giebt nadelförmige Krystalle, die energisch auf das polarisirte Licht einwirken. Das *Sulfat des Galliums* ist nicht zerfliefslich; es bildet mit Wasser eine klare Lösung, die sich beim Erhitzen trübt und beim Erkalten wieder klar wird. Durch Mischen der Lösungen von Galliumsulfat und Ammoniumsulfat wird ein *Galliumammoniumalaun* in voluminösen hübschen Krystallen niedergeschlagen.

Boussingault (1) beschreibt Krystalle von *Magneteisenstein*, welche sich beim Rösten von Spatheisenstein gebildet hatten.

C. Méhu (2) empfiehlt zur Darstellung von *Eisenmonosulfid* FeS ein Gemenge von 2 Th. feingepulverten Eisenkies mit 1 Th. Eisenpulver in einem hessischen Tiegel eine halbe Stunde lang bis zur Rothgluth zu erhitzen.

W. J. Clark (3) hat eine Abhandlung über das *Eisenchlorid*, seine Darstellung und Eigenschaften veröffentlicht, die jedoch nur eine Zusammenstellung bekannter Thatsachen enthält.

Millot (4) macht über die Darstellung und Zusammensetzung der *Phosphate des Eisenoxyds* und der *Thonerde* einige nähere Angaben. Ein saures Phosphat des Eisens $(P_2O_5)_3Fe_2O_3$.

(1) Compt. rend. **83**, 1007. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 546. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 642. — (4) Compt. rend. **83**, 89; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 118.

$8 H_2O$ erhält man bei der Einwirkung der freien Phosphorsäure auf Eisenoxyd oder dessen Hydrat als ein weifsgelbes krystallinisches Pulver, welches bei höherer Temperatur unter Verlust seines Wassers schmilzt. Es ist unlöslich in Essigsäure, löslich in citrons. Ammoniak, den Alkalihydraten und Carbonaten. Ein Phosphat $(P_2O_5)_3(Fe_2O_3)_2 . 8 H_2O$ bildet sich, wenn eine Lösung von Eisenoxyd in Phosphorsäure mit Wasser verdünnt wird, oder wenn neutrales Eisenoxydsulfat mit saurem Ammoniumphosphat gefällt wird, als ein weifser krystallinischer Niederschlag. $P_2O_5Fe_2O_3 . 4 H_2O$ bildet sich beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit phosphors. Natron oder der sauren Lösung eines der vorhergehenden Salze mit Natriumacetat. $(P_2O_5)_2(Fe_2O_3)_3 . 8 H_2O$ entsteht, wenn die saure Lösung eines der vorstehenden Eisenphosphate mit Ammoniak gefällt wird; es zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit in citronens. Ammoniak aus, löst sich aber leicht in oxals. Ammoniak. $P_2O_5 . (Fe_2O_3)_2 . 4 H_2O$ entsteht wenn das vorhergehende Salz in Säuren gelöst und unter Vermeidung eines Ueberschusses mit Ammoniak gefällt wird. Es ist ein wenig löslich in Ammoniumcitrat und wenig in dem Oxalat. Die entsprechenden *Thonerdephosphate* werden in ähnlicher Weise dargestellt. Ein saures Phosphat $(P_2O_5)_3(Al_2O_3) . 8 H_2O$ läfst sich wegen der zu grofsen Löslichkeit der Thonerde in Phosphorsäure nicht direct wie das Eisenphosphat erhalten. Es bildet sich, wenn die Verbindung $(P_2O_5)_3(Al_2O_3)_2 . 16 H_2O$ in der Kälte mit Phosphorsäure behandelt wird. Dieses letztere Phosphat erhält man ebenfalls nicht beim Fällen einer Lösung von Thonerde in Phosphorsäure durch Wasser oder durch die Wärme, da der so erhaltene Niederschlag stets einen Ueberschufs an Thonerde enthält, sondern durch Fällen einer Lösung von 2 Aeq. Aluminiumsulfat mit 3 Aeq. saurem Ammoniumphosphat. Es ist in dem vom Golf von Mexico stammenden sogenannten Redoudaguano enthalten und bildet sich beim Ausziehen mancher thonerdereichen Superphosphate mit Wasser. Die wasserfreien Verbindungen der beiden beschriebenen Phosphate sind theilweise in Säuren unlöslich. Das Phosphat $P_2O_5 . Al_2O_3 . 2 H_2O$ ist bis jetzt das einzige, welches beim Fällen eines

Aluminiumsalzes mit Natriumphosphat erhalten wird. Es ist von allen Phosphaten des Eisens und der Thonerde am leichtesten löslich in citronens. und oxals. Ammoniak, sein Anhydrid ist in Säuren löslich. Das Phosphat $(P_2O_5)_2(Al_2O_3)_3 . 8 H_2O$ entsteht, wenn die saure Lösung eines der vorhergehenden Phosphate mit Ammoniak gefällt wird. Das wasserfreie Phosphat ist ebenfalls in Säuren löslich. Die bei 100° getrockneten Verbindungen sind hygroskopisch und nehmen Wasser aus der Luft wieder auf.

O. Silvestri (1) hat Versuche zur künstlichen Herstellung des auf Aetnalaven vorkommenden glänzenden, aus *Stickstoffeisen* (2) bestehenden Ueberzugs angestellt und denselben am besten dadurch erhalten, dafs Er die Lava zuerst in einem Strom von Salzsäure erhitzte und dann die dadurch zersetzte Lava in einem Porcellanrohr unter Darüberleiten von trockenem Ammoniakgas heftig glühte. Auch bei der Einwirkung von Salmiakdämpfen auf die glühende Lava bildet sich, wenn auch schwieriger, diese Verbindung. Bei der im Jahre 1874 stattgefundenen Aetnaeruption gelang es ihm eine gröfsere Menge dünner, mit jenem silberglänzenden Ueberzug bedeckter Lavarinden zu sammeln, um eine genauere Untersuchung ausführen zu können. Das spec. Gew. der metallisch glänzenden magnetischen Rinde fand Er = 3·147, bei der Glühhitze wird es unter Entwickelung von Stickstoff zersetzt, bei gleichzeitiger Einwirkung von Wasserdampf bildet sich Magneteisen und Ammoniak, von Säuren selbst Salpetersäure, wird es nur langsam angegriffen; mit Schwefel zusammengeschmolzen bildet sich Schwefeleisen FeS und Stickstoff. Im Wasserstoffstrom erhitzt wird es in metallisches Eisen und Ammoniak verwandelt, eine Reaction, welche am besten zur Analyse desselben benutzt wird. Die Zusammensetzung des Stickstoffeisens findet Er, wie Fremy (3), gleich Fe_5N_2. Er macht ferner noch auf die Rolle,

(1) Pogg. Ann. 157, 165. — (2) Jahresber. f. 1871, 1221. — (3) Jahresber. f. 1861, 284.

welche das Stickstoffeisen bei vulkanischen Processen, besonders bei der Bildung des Salmiaks spielen könnte, aufmerksam.

G. Paterson (1) hat einen auf der Oberfläche eines Torfmoors in Süd-Schottland gebildete *eisenhaltige Abscheidung* näher untersucht und dieselbe fast gänzlich aus der „Alge Didymo helix ferruginea" vermengt mit einer kleinen Menge eines Eisenniederschlags bestehend gefunden. Die Analyse ergab :

Organische Substanz und Wasser	50·74	Proc.
Eisenoxyd	48·29	„
Eisenoxydul	8·58	„
Kalk	0·51	„
Magnesia	0·10	„
Schwefelsäure (SO_3)	1·29	„
Phosphorsäure (P_2O_5)	0·18	„
Schwefel	0·15	„
Lösliche Kieselsäure	0·31	„
Sand	0·65	„
	100·80.	

A. Wernicke (2) hat unter der allgemeinen Form $Cr_2(SO_4)_3 . 3 R_2SO_4$ *Chromoxydverbindungen* der grünen Modification dargestellt, welche mit den für die Cer- und Yttererdegruppe charakteristischen Doppelsalzen sowie mit den Rhodiumdoppelsalzen $Rh_2(SO_4)_3 . 3 R_2SO_4$ analoge Zusammensetzung besitzen. Dieselben bilden sich, wenn die beim Erhitzen der chroms. Alkalien mit concentrirter Schwefelsäure entstehende Verbindung $Cr_2R_2(SO_4)_4$, oder Chromoxyd oder schwefelsaures Chromoxyd in die geschmolzenen wasserfreien Disulfate der Alkalien eingetragen und 8 bis 10 Stunden lang im Flufs erhalten wird. Bei langsamer Abkühlung des Platintiegels erstarrt die Schmelze zu kleinen Krystallmassen von grüner Farbe. Das Kaliumdoppelsalz $Cr_2K_6(SO_4)_6$ bildet feine Nadeln, welche unter dem Mikroskop prismatisch mit sechsseitiger Umgrenzung gestaltet erscheinen und daher wahrscheinlich dem hexagonalen System, wie auch aus dem optischen Verhalten hervorgeht, angehören,

(1) Chem. News 24, 198. — (2) Pogg. Ann. 159, 572.

obgleich das rhombische System nicht ausgeschlossen ist. Das Natriumdoppelsalz $Cr_2Na_6(SO_4)_6$ läſst sich verhältniſsmäſsig leichter in groſsen Krystallen darstellen. Das Lithiumsalz $Cr_2Li_6(SO_4)_6$ bildet feine Nadeln von graugrüner Farbe, die einen Stich ins Violettrothe haben. Diese Doppelsalze krytallisiren sämmtlich ohne Wasser und bilden sich bei verhältniſsmäſsig hoher Temperatur, während für die Salze der violetten Modification zur Krystallbildung Wasser und niedere Temperatur nothwendig zu sein scheint. Beim gelinden Erwärmen färben sie sich vorübergehend violett, bei anhaltender Glühhitze werden sie unter Verlust der Hälfte SO_3 in Cr_2O_3 und $3\,R_2SO_4$ zerlegt; durch Kochen mit Kalilauge werden sie unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzt und durch Schmelzen mit Salpeter leicht aufgeschlossen. In concentrirten und verdünnten Säuren sind sie unlöslich, bei fortgesetzter Behandlung mit concentrirter Salzsäure scheint jedoch eine Zersetzung stattzufinden.

Nach R. H. C. Nevile (1) läſst sich das *arsenigs. Chromoxyd* $Cr_2As_2O_6$ erhalten, wenn eine heiſse und concentrirte Lösung von reiner Chromsäure mit einer heiſsen, nahezu gesättigten Lösung von arseniger Säure zusammengebracht wird. Die Lösung wird grün und bleibt durchsichtig; wird jedoch dieselbe längere Zeit nahe beim Siedepunkt erhalten, so wird sie trübe und schlieſslich fällt die obige Verbindung als dunkelgrünes Pulver aus.

H. C. Bolton (2) hat eine Zusammenstellung sämmtlicher *Literatur über das Mangan* veröffentlicht.

E. Fremy (3) hat die bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Braunstein entstehende rothe Lösung näher untersucht und anfänglich geglaubt darin das Sulfat eines neuen, zwischen Manganoxydul und Manganoxyd liegenden *Oxyds des Mangans* annehmen zu müssen. In einer späteren Mittheilung (4) hält Er es jedoch für wahrscheinlicher, diese

(1) Chem. News 34, 220. — (2) Annals of Natural History. N. Y. 9, November 1875. — (3) Compt. rend. 82, 475. — (4) Compt. rend. 82, 1231.

Verbindung, deren Darstellung in krystallinischer Form Ihm gelang, als ein Doppelsalz von *schwefels. Mangansuperoxyd mit schwefels. Manganoxydul* anzusehen. Er knüpft dabei theoretische Betrachtungen über die Natur des Manganhyperoxyds und über die Rolle, welche dasselbe Basen und Säuren gegenüber zu spielen vermag, an, welche in folgendem ihren Ausdruck finden. Das Manganhyperoxyd wird gewöhnlich als ein *indifferentes* Oxyd bezeichnet, indem es als Anhydrid weder von sauren oder alkalischen Flüssigkeiten angegriffen wird. Bei manchen Reactionen läfst es sich jedoch als ein *salzähnliches* Oxyd betrachten, wie aus der Einwirkung des schmelzenden Kalis, welches dasselbe nach folgender Gleichung :



$$2\,MnO_2 + 2\,KOH = MnO_4K_2 + MnO_2H_2$$

zersetzt, hervorgeht. Diese Bildung von Kaliummanganat, ohne jeden Zutritt des Sauerstoffs von Aufsen oder Entwickelung von Wasserstoff, ist charakteristisch für das Manganhyperoxyd und erlaubt dasselbe von den anderen Manganoxyden zu unterscheiden, welche nur bei gleichzeitiger Einwirkung von Oxydationsmitteln Manganat bilden. Das Manganhyperoxyd wird ferner auch zu den *Metallsäuren* gerechnet, da es Verbindungen mit verschiedenen Basen, wie die von Weldon (1) dargestellten zu bilden vermag. Fremy sucht nun zu zeigen, dafs es noch eine vierte Rolle, die einer wahren *Basis* zu spielen vermag. Es ist ihm, wenn auch mit Schwierigkeit gelungen, durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Manganhyperoxydhydrat eine solche Verbindung zu erhalten. Leichter erreicht man jedoch diesen Zweck, wenn man Kaliumpermanganat mit einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure zusammenbringt (100 Th. $KMnO_4$, 500 Th. H_2SO_4 und 150 Th. H_2O). Die zuerst ölförmig abgeschiedene Uebermangansäure zersetzt sich nach und nach unter Entwickelung von Sauerstoff und man erhält nach einigen Tagen eine intensiv gelb gefärbte Lösung, welche Er zuerst für schwefels. Manganoxyd hielt, von der Er

(1) Jahresber. f. 1869, 1031 und f. 1874, 1098.

aber jetzt annimmt, dafs sie schwefels. Manganhyperoxyd enthalte. Er stützt sich dabei auf folgende Thatsachen. Die Lösung wird durch Wasser unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat $MnO_2 . 2H_2O$ so vollständig zersetzt, dafs die resultirende Lösung kein Mangan mehr enthält; Lösung der Luft ausgesetzt oder besser mit gesättigter Kaliumsulfatlösung versetzt, scheidet ein basisches Sulfat aus, das die Zusammensetzung $MnO_2 . SO_3$ besitzt. Gewisse Salze, wie Mangansulfat und Kaliumsulfat, verbinden sich damit zu krystallisirbaren Doppelsalzen, welche das Sulfat des Manganhyperoxyd von der Zusammensetzung $MnO_2 . 2SO_3$ enthalten. Ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $MnO_2 . MnO . (SO_3)_3 + 9H_2O$ scheidet sich in hexagonalen Tafeln aus, wenn man in die einen grofsen Ueberschufs an Schwefelsäure enthaltende Lösung des schwefels. Manganhyperoxyds eine concentrirte Lösung von Mangansulfat eingiefst. Es löst sich in wenig verdünnter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe. Dieselbe Verbindung entsteht noch auf verschiedene Weise, namentlich bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Manganhyperoxyd, wie die dabei auftretende rothe Farbe der Flüssigkeit beweist.

Nach R. Böttger (1) erhält man den *mangans. Baryt (Barytgrün)* von besonders schöner Farbennüance, wenn man den durch Fällen einer Lösung von Kaliummanganat mit salpeters. Baryt entstandenen violetten Niederschlag von neutralem Baryummanganat mit 1/2 bis 1 Th. Barythydrat mengt und das Gemisch unter fortwährendem Rühren in einer flachen Messing- oder Kupferschale zur schwachen Rothgluth bringt, bis der Inhalt eine rein grüne Farbe zeigt. Schliefslich wird derselbe aufs feinste zerrieben und mit kaltem Wasser behandelt um das noch vorhandene Barythydrat zu entfernen.

P. Christofle und H. Bouilhet (2) beschreiben die Darstellung und Eigenschaften des metallischen *Nickels* aus einem neucaledonischen Nickelerz.

(1) N. Rep. Pharm. 25, 115; vgl. E. Fleischer, Jahresber. f. 1874, 1210. — (2) Compt. rend. 88, 29.

Lecoq de Boisbaudran (1) hat beobachtet, dafs metallisches *Kobalt* aus seinen Lösungen durch Zink ausgefällt wird, wenn die Lösung nicht zu sauer und sich ein durch Zink leicht reducirbares Metall, wie Kupfer oder Blei, gleichzeitig in Lösung befindet.

J. M. Merrick (2) hat gefunden, dafs beim Krystallisiren einer Lösung von *Kobaltchlorür und Chlorammonium* kein Doppelsalz gebildet wird, sondern dafs Krystalle von Chlorammonium und Kobaltchlorür getrennt erhalten werden.

W. Gibbs (3) berichtet über *Kobaltammoniumverbindungen* und theilt die Formeln der weniger oder unvollkommen bekannten mit :

Xanthokobaltreihe :

Chromat	$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (CrO_4)_2 + 2 H_2O$.
Dichromat	$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (Cr_2O_7)_2$.
Jodsulfat	$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot J_2SO_4 + 2 H_2O$.
Hyperjodsulfat . . .	$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot J_4SO_4$.
Nitrit	$Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2 \cdot (NO_2)_4 + 4 H_2O$.
Ammoniumkobaltnitrit	$[Co_2(NH_3)_{10} \cdot (NO_2)_2] \cdot [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_2$.

Purpureokobaltreihe :

Basisches Nitrat . .	$Co_2(NH_3)_{10}O \cdot (NO_3)_4 + 6 H_2O$.
Chlornitrat	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_3(NO_3)_3 + Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_6$.
Basisches Wolframat	$Co_2(NH_3)_{10}O \cdot (WO_4)_2$.
Chloroxalat (Krok) .	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_2(C_2O_4)_2$.
Neutralisirtes Sulfat .	$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_3 + H_2O$.
Pyrophosphat (Braun)	$Co_2(NH_3)_{10}P_4O_{13} + 21 H_2O$.
Ammoniumkobaltnitrit	$[Co_2(NH_3)_{10}][Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_3$.
Kobaltnitrit . . .	$[Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2]_3[Co_2(NO_2)_{12}]_2 + 9 H_2O$.
Chlorfluorsilicat . .	$Co_2(NH_3)_{10}(SiFl_6)_2Cl_2 + 3 H_2O$.
Goldchlorid . . .	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2 AuCl_3$.
Antimonchlorid . .	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + SbCl_3$.
Quecksilberchlorid α	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + HgCl_2$.
" β	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 6 HgCl_2$.

(1) Compt. rend. 82, 1100; Bull. soc. chim. [2] 25, 538. — (2) Am. Chemist 7, 18. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 187 (Corresp.).

Roseokobaltreihe:

Sulfate α, β, γ . .	$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_3 + 5\,H_2O$.
Saures Sulfat . . .	$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_3 + SO_4H_2 + 4\,H_2O$.
Basisches Oxalosulfat	$Co_2(NH_3)_{10}O . C_2O_4 . SO_4 + 7\,H_2O$.
Saures Oxalodisulfat .	$Co_2(NH_3)_{10} . C_2O_4 . (SO_4)_2 + C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$.
Saures Oxalat . . .	$Co_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_3 + 4\,C_2H_2O_4$.
Quecksilberchlorid .	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 6\,HgCl_2 + 4\,H_2O$.
Sulfatochloroplatinat β, γ	$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2Cl_2 + PtCl_4$.
Sulfatochloroaurat β, γ	$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2Cl_2 + AuCl_3 + 4\,H_2O$.
Oxalochloroplatinat	$Co_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_2Cl_2 + PtCl_4$.

Luteokobaltreihe:

Dichromat	$Co_2(NH_3)_{12}(Cr_2O_7)_3 + 5\,H_2O$.
Pyrophosphat . . .	$Co_2(NH_3)_{12}P_4O_{14} + 6\,H_2O$.
Kobaltonitrit . . .	$Co_2(NH_3)_{12}[Co_2(NO_2)_{12}]$.
Ammoniumkobaltonitrit	$Co_2(NH_3)_{12}[Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_3$.
Sulfatochloroplatinat	$Co_2(NH_3)_{12}(SO_4)_2Cl_2 + PtCl_4$.

Er hat ferner festgestellt, dafs wenigstens fünf isomere Kobaltamine existiren:

Oktaminsalz	$[Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4] . [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]$.
Xanthokobaltsalz . .	$[Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2] . [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_2$.
Luteosalz α	$[Co_2(NH_3)_{12}] . [Co_2(NO_2)_{12}]$.
Luteosalz β	$[Co_2(NH_3)_{12}] . [Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8]_3$.
Erdmann's Salz . .	$Co_2(NH_3)_6(NO_2)_6$.

Alle diese Salze sind krystallisirt, wie auch ein neues Thalliumsalz $Co_2(NO_2)_{12}Tl_6 + 2\,H_2O$, das Er als schönes scharlachrothes Krystallpulver erhielt. Ferner hat Er eine neue Reihe mit den Roseokobaltiaksalzen isomere Salze aufgefunden, welche die gelbe oder Orangefarbe der Luteosalze besitzen, so dafs jetzt drei verschiedene Roseokobaltreihen existiren, die durch das gewöhnlich schwer lösliche Sulfat α, durch das lösliche Sulfat β und das gelbe Sulfat γ repräsentirt werden.

R. D. Rohannon (1) hat *eisenfreies Zink* durch Reduction von reinem Zinkchlorid mit Natrium dargestellt.

(1) Chem. News 84, 190.

E. Priwoznik (1) findet entgegen einer Angabe von Davis (2), wie schon früher (3), dafs die in Leclanché-Elementen gebildeten *Krystalle* die Zusammensetzung $ZnCl_2(NH_3)_2$ haben, vollkommen farblos und glasglänzend sind, dafs sie jedoch in Berührung mit Wasser unter Bildung eines Oxychlorids sofort weifs und undurchsichtig werden, so dafs es den Anschein hat, dafs Davis solche durch Wasser veränderte Krystalle untersucht und daher zu der irrthümlichen Formel $ZnO_2H_2 . NH_4Cl$ gelangt sei.

P. Vigier (4) hat über Darstellung und therapeutische Anwendung des *Phosphorzinks* P_2Zn_3 Mittheilung gemacht. Man erhält dasselbe leicht, wenn man destillirtes Zink bis zur beginnenden Destillation im Wasserdampfstrom erhitzt und dann mit dem Wasserstoff Phosphordampf darüber leitet.

E. de Souza (5) hat beobachtet, dafs *Cadmium* bei 440° im Wasserstoffstrom merkbar flüchtig ist und hierbei in kleinen Kryställchen erhalten wird.

J. M. Eder (6) hat die Löslichkeit einer gröfseren Anzahl von *Cadmiumdoppelsalzen* in verschiedenen Lösungsmitteln, welche für ihre photographische Anwendung in Frage kommen, bestimmt.

W. Thomsen (7) hat das Verhalten des metallischen *Kupfers gegen fette Oele* näher untersucht. Die Abhandlung gestattet jedoch keinen Auszug.

W. Weith (8) hat aromatische Oxysäuren und Oxybenzole auf ihre Fähigkeit die Fällbarkeit des *Kupferoxydhydrats* durch Alkalien zu verhindern untersucht und gefunden, dafs nur Substanzen, welche der Orthoreihe angehören, diese Eigenschaft zu besitzen scheinen; so liefert bei Gegenwart von Salicylsäure, Brenzcatechin, Gallussäure, Pyrogallussäure, Chinasäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 612. — (2) Jahresber. f. 1872, 250. — (3) Jahresber. f. 1871, 312. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 129; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 982. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1050. — (6) Dingl. pol. J. **221**, 189. — (7) Chem. News **34**, 176, 200, 213. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 342 (Corresp.).

u. s. w. Natronlauge in einer Kupferlösung nur eine blaugrüne Lösung, aus der auch ein grofser Ueberschufs von Alkali keine Spur Kupfer ausfällt. Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure sowie Resorcin und Hydrochinon verhindern dagegen die Fällung des Kupfers nicht im geringsten.

L. Magnier de la Source (1) beschreibt ein neues Hydrat des *Kupfersulfats* $CuSO_4 . 3 H_2O$, welches man als ein bläuliches amorphes Pulver erhält, wenn das gewöhnliche Hydrat $CuSO_4 . 5 H_2O$ in trockener Luft bei einer Temperatur von 25 bis 30° erhält. Dieses so gebildete Hydrat zeichnet sich namentlich dadurch aus, dafs es sich im luftleeren Raum vollkommen unverändert erhält, während der ursprüngliche Kupfervitriol im Vacuum und bei derselben Temperatur 4 Moleküle Krystallwasser verliert. (Vgl. diesen Bericht S. 221.)

E. Priwoznik (2) hat über die durch Licht bewirkte *Schwarzfärbung des Kupfers* einige Beobachtungen mitgetheilt. Die Angaben von Carlemann (3), dafs ein lichtempfindlicher Ueberzug auf einer Kupferplatte durch Behandeln derselben mit einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür hergestellt werden kann, berichtigt Er dahin, dafs eine reine Kupferchlorürlösung diese Wirkung nicht hervorzubringen vermöge, sondern dafs dieselbe schon zum Theil an der Luft in Kupferchlorid sich umgewandelt haben müsse. Eine lichtempfindliche Kupferfläche läfst sich am besten durch Eintauchen in eine nur wenig verdünnte neutrale Lösung von Kupferchlorid herstellen, und es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Lichtempfindlichkeit einem dünnen Ueberzug von Kupferchlorür zuzuschreiben ist, wie es ja eine bekannte Eigenschaft des Kupferchlorürs ist, sich im feuchten Zustande an dem Licht zu färben. Legirungen des Kupfers mit Silber, Mangan und Zink erlangen die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit in viel geringerem Grade als reines Kupfer, und man kann sogar dieses Verhalten als ein Mittel benützen, um das Kupfer rasch auf seine Reinheit zu untersuchen.

(1) Compt. rend. 82, 899. — (2) Dingl. pol. J. 221, 58. — (3) Jahresber. f. 1854, 196.

Th. Carnelly (1) hat über die *Einwirkung des Wassers und verschiedener Salzlösungen auf Kupfer* ausgedehnte Versuche angestellt mit folgenden Resultaten : I. Die Einwirkung des Wassers, an und für sich sehr unbedeutend, wächst mit der Zeit der Einwirkung und der Ausdehnung der ausgesetzten Metallfläche und vermindert sich bei Gegenwart electropositiverer Substanzen, sowie bei Steigen der Temperatur. II. Von den Salzen sind es namentlich die Ammoniumsalze, vor Allen das Chlorammonium, welche die gröfste Wirkung ausüben, von den Salzen mit fixer Base ist die Wirkung hauptsächlich durch das Säureradical bedingt. Die geringste Wirkung üben die Nitrate aus, dann folgen die Sulfate, Carbonate und Chloride. Die Menge des gelösten Kupfers wächst auch hier mit der Einwirkungsdauer und der Oberfläche des ausgesetzen Metalls, sowie mit der Concentration der Lösung. In Betreff der Wirkung von gemischten Salzlösungen hat Er beobachtet, das die Wirkung des Kochsalzes sich etwas vergröfsert durch die Gegenwart von Salpeter und noch mehr durch die von Kaliumsulfat; die Wirkung des Ammoniumsulfats wird durch die Gegenwart von Kaliumnitrat nur wenig vermehrt, die von Ammoniumnitrat wird nicht geändert, die des Ammoniumchlorids wird durch Chlornatrium, weniger durch Kaliumnitrat und noch weniger durch Kaliumsulfat vermindert.

M. P. Muir (2) hat über die Umstände, welche die *lösende Wirkung des Wassers auf Blei* und *Kupfer* entweder vermehren oder vermindern, Versuche angestellt und dabei folgende Resultate erhalten. I. Die Wirkung des Wassers auf Blei : Nitrate, wenn sie allein und selbst in geringer Menge zugegen sind, vermehren die Löslichkeit des Bleis in Wasser in sehr bemerkenswerther Weise. Durch die Gegenwart anderer Salze wie Sulfate, Carbonate und Chloride wird jedoch dieser lösende Einflufs sehr

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 1. — (2) Chem. News 33, 102, 125, 145; 34, 223, 234. Die zwei letzteren Citate enthalten ausführliche Untersuchungen über die Einwirkung des Wassers und Salzlösungen auf Blei bei Zutritt und Abschlufs der Luft.

vermindert und sogar gänzlich aufgehoben. Namentlich sind es die Carbonate, welche eine besonders günstige Wirkung ausüben. Sulfate, Carbonate und Chloride, destillirtem Wasser zugesetzt, vermindern gleichfalls die lösende Wirkung desselben, und zwar bringt ein geringer Zusatz dieser Salze eine bessere Wirkung hervor, als eine gröfsere Menge. Die Menge des gelösten Bleis vermehrt sich nach dem Verlauf von 24 Stunden kaum merkbar bei denjenigen Salzen, welche eine vermindernde Wirkung ausüben, wächst dagegen mit der Länge der Einwirkungszeit bei den Salzen, welche wie die Nitrate die Löslichkeit des Bleis begünstigen. Wasser, welches mit Kohlensäure unter gewöhnlichem Druck gesättigt ist, wirkt nicht beträchtlich lösender auf Blei ein, dagegen wird von dem unter 6 Atm. Druck gesättigten Wasser beträchtlich Blei gelöst. Die Gegenwart einer kleinen Quantität Ammoniumnitrat vermehrt die Löslichkeit nicht, Kaliumcarbonat übt jedoch auch hier einen vermindernden Einflufs aus, jedoch ist die Menge des gelösten Bleis immer noch so beträchtlich, dafs man ein solches Wasser nicht als Genufsmittel empfehlen kann. (Vgl. diesen Bericht S. 217.)
II. Die Wirkung des Wassers auf Kupfer: Kohlensäurehaltiges destillirtes Wasser löst eine bemerkenswerthe Menge Kupfer auf, und zwar nimmt dieselbe zu mit der Länge der Einwirkung und mit dem Druck, unter welchem das Wasser gesättigt wird. Chloride und Nitrate vermehren diese lösende Wirkung des Wassers, Carbonate vermindern sie dagegen, und zwar so bedeutend, dafs wenn neben den ersteren Salzen verhältnifsmäfsig grofse Mengen von Carbonaten enthalten sind, die lösende Wirkung fast ganz verschwindet.

Er (1) hat ferner noch den Einflufs festzustellen versucht, welchen die aus Abzugsgräben und Cloaken sich entwickelnden *Gase* auf das Wasser von in der Nähe befindlichen Wasserbehälter ausüben und gefunden, dafs die hauptsächlich ammoniakalischen Gase zwar absorbirt werden, dafs aber die Absorption

(1) Chem. News **22**, 167.

sehr langsam vor sich geht, so dafs das nie zu lange in den Reservoiren bleibende Wasser niemals in gröfserer Ausdehnung durch solche Cloakengase verunreinigt wird.

P. Schweitzer (1) hat das spec. Gew. des reinen *Bleis* bestimmt und folgende Resultate erhalten :

1) 11·352 bei 23° = 11·345 bei 4°,
2) 11·366 „ 23° = 11·358 „ 4°,
3) 11·359 „ 18° = 11·356 „ 4°,

1) wurde vom Ende 2) und 3) von der Mitte der gegossenen Bleibarre genommen.

Nach G. Campani (2) wird das *schwefels. und phosphors. Blei* durch Behandeln mit überschüssigem Jodkalium leicht in *Jodblei* oder das Doppelsalz *Kaliumbleijodür* übergeführt.

H. Endemann (3) hat über den *Wismuthgehalt des Bleis* einige Beobachtungen mitgetheilt. Zum Zwecke der Bleiweifsfabrikation wird das Wismuth als ein werthvoller Bestandtheil des Bleis betrachtet, indem es sich, wenn es mit dem Blei innig gemengt ist, bei dem gewöhnlichen holländischen Verfahren rasch der Oxydation unterzieht. Manchmal kommt es jedoch vor, dafs sich das Wismuth an manchen Stellen der gegossenen Bleitafeln ansammelt und dann der Oxydation längere Zeit widersteht, so dafs an den Tafeln gewisse regelmäfsig gebildete unvollständig oxydirte Theile zum Vorschein kommen, deren Bruch mit einem schwarzen Ueberzug bedeckt erscheint, und welche gesammelt und gereinigt aus reinem Wismuth bestehend sich erweisen. Die Frage, warum diese Concentration des Wismuths an einigen Stellen nur zufällig eintrifft, kann noch nicht genügend beantwortet werden. Er glaubt, dafs am ehesten der Grund dieser Erscheinung in einer Ueberhitzung des Bleis beim Schmelzen zu suchen sei. In diesem Falle bleibt beim Giefsen der Tafeln das Innere derselben genügend lange flüssig, um die Bildung einer Wismuth-Bleilegirung zu ermöglichen.

(1) Am. Chemist **7**, 174. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 461. — (3) Am. Chemist **6**, 457.

R. Nietzki (1) bestreitet die von Krause (2) gemachte Angabe, daſs sich *Thalliumchlorür* beim Kochen mit einer verdünnten Glaubersalzlösung in Thalliumsulfat und Chlornatrium umsetze, indem zwar nach Seinen Beobachtungen in der heiſsen Salzlösung eine gröſsere Menge von Chlorthallium sich auflöse, beim Erkalten aber bis auf 0·4 Proc. sich wieder ausscheide. Die beobachtete gröſsere Löslichkeit gehöre daher in dieselbe Kategorie wie die des Gypses, Bleisulfats u. s. w. bei Gegenwart gewisser Salze. Vom praktischen Standpunkte lasse sich gegen diese Methode nicht viel einwenden, da immerhin sehr erhebliche Mengen von Chlorthallium in Lösung gebracht werden können, und auch der Umstand, daſs sich dasselbe beim Erkalten wieder ausscheide, von keiner Bedeutung sei, da festes Chlorthallium in sauren Flüssigkeiten durch Zink ähnlich dem Chlorsilber reducirt werde.

J. Muir (3) hat auf Veranlassung von T. E. Thorpe *Thalliumchlorat* in gröſserer Menge dargestellt. Es bildet sich leicht beim Zusammenbringen gleicher Aequivalente von Thalliumsulfat und Baryumchlorat und läſst sich beim Eindampfen in weiſsen undurchsichtigen mikroskopischen Krystallen von der Zusammensetzung $TlClO_3$ erhalten. Sein spec. Gew. ist bei 9° = 5·5047. Es ist luftbeständig und löst sich mäſsig in kaltem, leicht in heiſsem Wasser auf.

100	Th.	Wasser	von	0°	lösen	2·80	Th.	Salz.
"	"	"	"	20°	"	3·92	"	"
"	"	"	"	50°	"	12·67	"	"
"	"	"	"	80°	"	33·65	"	"
"	"	"	"	100°	"	57·31	"	"

Die dazwischen liegenden Werthe berechnen sich nach der Gleichung:

$$W = 1{\cdot}99 + 0{\cdot}05415\ t + 0{\cdot}00139\ t^2 + 0{\cdot}000036\ t^3,$$

wo W die in 100 Th. Wasser gelöste Salzmenge bedeutet.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 262. — (2) Jahresber. f. 1875, 216. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 857.

Vlandeeren (1) hat *Zinn* aus den verschiedenen Distrikten von Banka mit folgenden Resultaten analysirt :

Namen der Districte	Eisen	Schwefel
Djeboes	0·0087	0·0099
Blinjoe	0·0175	0·0030
Soengeiliat	0·0060	0·0040
Pangkalpinang	0 0060	0·0027
Merawang	0·0070	0·0090
Soengeislan	0·0196	0·0029.

Arsen konnte nicht nachgewiesen werden. Spuren von Blei nur im Djeboeszinn. Kohlenstoff war in allen Proben spurenweise enthalten.

G. Krause (2) hat eine alte aus der sog. Bronzezeit stammende *Bronze* untersucht und dieselbe aus 90 Thl. Kupfer und 10 Thl. Zinn zusammengesetzt gefunden, ohne dafs die geringsten Spuren von Eisen, Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Arsen nachzuweisen gewesen wären. Er schliefst daraus, dafs schon die Alten es verstanden haben, die beiden Metalle von allen Beimengungen gänzlich zu befreien, und dafs sie ihnen als Elemente bekannt gewesen seien.

H. Spirgatis (3) macht auf einen oft in bemerkenswerther Menge vorkommenden *Arsengehalt antiker Bronzen* aufmerksam und theilt die Analysen von 4 in Altpreufsen aufgefundenen Bronzen mit.

S. Kern (4) schlägt zur Darstellung von metallischem *Titan* vor, durch eine mit Natrium beschickte und erhitzte Kugelröhre die Dämpfe von Titantetrachlorid hindurchzuleiten, das Gemenge von Titan und Kochsalz durch Behandlung mit kaltem Wasser zu trennen und das zurückleibende Titan mit Aether zu waschen und über Schwefelsäure zu trocknen. So zubereitet übt es bei 100° noch keine Wirkung auf Wasser aus, erst bei 500° zersetzt es dasselbe.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 276 aus berg- und hüttenmännische Zeitung 1875, 454. — (2) Arch. Pharm. [3] **8**, 326. — (3) Ann. Chem. **181**, 394. — (4) Chem. News **33**, 57.

R. Ackerman (1) hat über das Verhalten des *Titans zum Eisen* unter Anführung der darauf bezüglichen Literatur Seine Ansichten mitgetheilt.

C. Friedel und J. Guérin (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über verschiedene Verbindungen des *Titans* fortgesetzt. Bei der Darstellung des Titanchlorürs $TiCl_2$ beobachteten Sie stets, besonders wenn die Vorsichtsmafsregeln zur Abhaltung der Feuchtigkeit etwas vermindert wurden, braunrothe Krystallblättchen, welche auch schon Ebelmen (4) bemerkt und für ein Protochlorür des Titans gehalten hatte. Dieselben sind *Titanoxychlorid* $Ti_2O_2Cl_2$ und daher dem Titanhexachlorid entsprechend zusammengesetzt. In gröfserer Menge erhält man dasselbe, wenn man ein Gemenge von Wasserstoff und Titanchlorid $TiCl_4$ bei Rothglühhitze auf Titansäure einwirken läfst. Es bildet rectanguläre Blättchen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen, und nicht unmittelbar von Wasser und sehr verdünnter Salpetersäure angegriffen werden; an der Luft werden sie allmählich weifs, indem Titansäure gebildet wird. Ammoniak greift sie an, indem sie zuerst schwarz, hernach wieder weifs werden, ohne ihre Form zu ändern; gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoff. Neben dem Oxychlorür entsteht bei der Einwirkung von Wasserstoff und Titanchlorid $TiCl_4$ auf Titansäure noch eine andere sehr interessante Verbindung, das *Titansesquioxyd* Ti_2O_3. Das Schiffchen und ein Theil der Röhre sind mit kleinen glänzenden kupferrothen Krystallen von violettem Reflex ausgekleidet, welche unter dem Mikroskop als hexagonale Blättchen erscheinen und genau die Formen des Eisenglanzes von Elba Fe_2O_3 und des Ilmenits $FeTiO_3$, erkennen lassen. Dieser Isomorphismus zwischen Eisenoxyd und Titanverbindungen kann noch bei anderen Verbindungen, wie Ti_2Cl_6 und Fe_2Cl_6, $Ti_2(SO_4)_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$, beobachtet werden. Durch die gleichzeitige Einwirkung von Wasserstoff und Salzsäure auf

(1) Dingl. pol. J. **219**, 86. — (2) Compt. rend. **82**, 509, 972; zugleich mit den Angaben des Jahresber. f. 1875, 217; Ann. chim. phys. [5] **8**, 24. — (3) Jahresber. f. 1875, 217. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 402.

Titansäure ist es nicht möglich Titansesquioxyd zu erhalten. Es bildet sich immer nur eine graublaue metallähnliche krystallinische Masse, deren Zusammensetzung dem intermediären Oxyd Ti_3O_5 sehr nahe kommt.

Von den Verbindungen des Titans mit Stickstoff existiren, wenn man die hypothetische Verbindung Ti_3N aufser Acht läfst, nur zwei von der Zusammensetzung Ti_3N_4 und TiN resp. Ti_2N_2, die erstere Formel gebührt der zuerst von Liebig beim Erhitzen von Titanchlorid im Ammoniakgas erhaltenen Verbindung. Sie entspricht dem Titantetrachlorid und der Titansäure, indem jeder der 4 Aeq. der 3 At. Titan durch eines der 3 Aeq. der 4 Stickstoffatome gesättigt ist. Die andere Verbindung Ti_2N_2, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf das Sesquioxyd des Titans oder auf Titansäure erhält, entspricht dem Sesquioxyd oder dem Hexachlorid des Titans. Die Bildung derselben durch starkes Glühen der Titansäure oder des Sesquioxyds im vollkommen trockenen Ammoniakgasstrom geht sehr langsam von Statten und man hat, um ein gutes Resultat zu erhalten, die Operation mehrere Stunden lang zu unterhalten. Man erhält so ein amorphes messinggelbes Pulver, vom spec. Gew. 5·28 bei 18° und von einer Härte, welche Topas ritzt. In Wasser suspendirt ist es mit blauer Farbe durchsichtig; im auffallenden Lichte erscheint es gelb. Beim Erhitzen an der Luft wird es in Titansäure verwandelt, auch schmelzendes Kali greift es unter Entwickelung von Ammoniak an. Zur Bestimmung des Stickstoffs wird es am besten mit Kupferoxyd geglüht, wobei, wie bei der Dumas'schen Stickstoffbestimmung, der Stickstoff als Gas entweicht. Dasselbe Stickstofftitan nur mit Kohle vermengt erhält man auch, wenn Cyangas auf Titansäure bei lebhafter Rothglühhitze einwirkt. Es entsteht auch häufig als messinggelber Auflug bei der Darstellung von Titansesquichlorid, wenn nicht sorgfältig aller Stickstoff von den Apparaten ausgeschlossen war. Das *Stickstofftitan* Ti_3N_4 haben Sie nach der Methode von St. Claire Deville und Wöhler (1) in schönen

(1) Jahresber. f. 1857, 172.

krystallinischen kupferrothen Krusten erhalten, welche unter dem Mikroskop dreiseitige Ecken zeigten, die einem Rhomboëder zuzugehören scheinen. Es verwandelt sich leicht in die Verbindung Ti_2N_2, wenn es im Wasserstoff oder selbst Ammoniakgasstrom geglüht wird. (Siehe diesen Bericht S. 280.)

E. Glatzel (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob sich beim Lösen von metallischem Titan in Säuren, Titanoxydulverbindungen, wie Wöhler (2) annimmt, oder nach einer Angabe von Weber (3) Titansesquioxydverbindungen bilden, möglichst reines Titan der Einwirkung von Säuren ausgesetzt, und glaubt die Sache endgiltig dahin entschieden zu haben, daſs durch Salzsäure und Schwefelsäure Verbindungen des Sesquioxyds entstehen, Fluorwasserstoffsäure hingegen das Metall sofort in Titanfluorid $TiFl_4$ verwandelt und daſs auf keinen Fall Titanoxydulverbindungen erhalten werden können. Er beschreibt folgende Salze, deren Darstellung Ihm bei diesen Untersuchungen gelungen ist. *Wasserhaltiges Titansesquichlorid* $Ti_2Cl_6 + 8\,H_2O$ wird durch Eindampfen der violetten Lösung, welche bei der Behandlung von Titan mit Chlorwasserstoff entsteht, bis zur Krystallisation erhalten. Es oxydirt sich auſserordentlich leicht und scheidet fortwährend fein vertheilte Titansäure aus, weshalb auch Ebelmen (4) auf seine Darstellung verzichtete. Das *Sulfat des Titansesquioxyds* $Ti_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$, dessen Reindarstellung Ebelmen gleichfalls nicht gelungen ist, krystallisirt leicht aus der durch Behandeln von metallischem Titan mit Schwefelsäure erhaltenen violett gefärbten und durch Eindampfen concentrirten Lösung in kleinen Krystallhäufchen, welche blätterartig neben einander sitzen. *Sulfat des Titandioxyds* $Ti(SO_4)_2 + 3\,H_2O$ bildet sich bei der Oxydation des vorhergehenden Salzes durch Salpetersäure als eine vollkommen klare, duchsichtige, etwas gelblich gefärbte harzähnliche Masse, die sehr hygroskopisch und zerflieſslich ist. Mit Kaliumsulfat zusammenge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1829. — (2) Jahresber. f. 1849, 265. — (3) Jahresber. f. 1868, 210. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 402.

bracht entsteht das schon von Warren (1) durch Zusammenschmelzen von Titansäure mit Kaliumdisulfat erhaltene *Doppelsalz* $Ti(SO_4)_2 . K_2SO_4 + 3 H_2O$. — *Titanfluorid* entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Flufssäure auf Titan unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Die farblose Flüssigkeit, aus welcher Ammoniak sofort weifse Titansäure fällt, läfst sich nicht eindampfen, ohne dafs zum Theil Fluorwasserstoff entweicht und Titansäure gebildet wird. Er macht ferner darauf aufmerksam, dafs die Auflösungen der verschiedenen Titaneisensteine, nach Scherer (2), sich dem schwefels. Titansesquioxyd analog verhalten, was für die Rose'sche (3) Ansicht, die Mehrzahl der Titaneisen für isomorphe Mischungen von Titanoxyd und Eisenoxyd zu halten, spricht, indefs mit der Anschauung von Mosander und Rammelsberg (4), in denselben titans. Eisenoxydul anzunehmen, weniger übereinstimmt. In Betreff der Stellung des Titans in der Reihe der Elemente kommt Er zu dem Resultat, dafs es in den Dioxyverbindungen zwischen dem Zinn und Silicium steht, dafs es jedoch in den Sesquioxydverbindungen auch zur Gruppe des Eisens, Aluminiums, Chroms gehört und sich von diesen besonders dem Eisen nähert.

G. Brownen (5) macht auf einen möglichen *Tellurgehalt des Wismuths und Wismuthpräparate* aufmerksam.

H. Türach (6) empfiehlt zur Reindarstellung von *Wismuth*, dasselbe unter einer Decke von Kaliumchlorat dem sehr wenig Natriumcarbonat (2 bis 5 Proc.) zugesetzt ist, zu schmelzen, wodurch ein absolut eisenfreies Wismuth ohne beträchtlicheren Verlust gewonnen wird. Zur Trennung des Wismuths vom Eisen auf nassem Wege erwies sich von allen Fällungsmitteln die Oxalsäure als das einfachste und sicherste Reagens. In schwach saurer Lösung entsteht dadurch ein weifser krystallinischer Niederschlag von Wismuthoxalat, der auch, aus eisenhaltiger Lösung gefällt, keine Spur Eisen enthält, wenn man ihn

(1) Jahresber. f. 1857, 175. — (2) Pogg. Ann. 64, 489. — (3) Rammelsberg, Handb. der Mineralchemie 1875, 149. — (4) Jahresber. f. 1858, 683. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 6, 561. — (6) J. pr. Chem. [2] 14, 309.

nicht zu lange mit der Flüssigkeit in Berührung läfst oder gar auf dem Wasserbade digerirt. Beim Glühen zersetzt sich das Wismuthoxalat in Kohlensäure und metallisches Wismuth. Die Trennung des Wismuths von kleinen Mengen beigemengten Silbers gelang Ihm nicht vollständig, da die geringe Silbermenge durch Salzsäure nicht fällbar ist, und auch bei der Digestion des aus Wismuthchlorid dargestellten Oxydhydrats mit Ammoniak nicht alles Chlorsilber von dem letzteren ausgezogen wird.

M. P. Muir (1) hat einige *Wismuthverbindungen* untersucht. *Wismuthtrichlorid* $BiCl_3$ sublimirt in schönen Krystallen, welche bei 225 bis 230° schmelzen; beim Erhitzen im Wasserstoffstrom wird daraus schwarzes Wismuthsubchlorür Sb_2Cl_4 gebildet, das jedoch rasch bei höherer Temperatur in metallisches Wismuth und Wismuthtrichlorid zerfällt. Versuche, welche die Darstellung eines höheren Chlorids als $BiCl_3$ bezweckten, gaben kein Resultat. *Wismuthtribromid* bildet grofse flache glänzende goldgelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 210 bis 215°. Durch Wasserstoff wird es theilweise zu metallischem Wismuth reducirt, so dafs die Bildung eines niederen Bromids, dessen Isolirung aber nicht gelang, wahrscheinlich wird. Durch Wasser wird es augenblicklich in ein weifses unlösliches Oxybromid BiOBr zersetzt. Mit trockenem Ammoniak erhitzt bildet es hauptsächlich drei Producte : 1) Ein flüchtiges strohgelbes Pulver von der Zusammensetzung $BiBr_3 . 3 NH_3$, das sich in Salzsäure löst und dessen Lösung beim Verdunsten über Schwefelsäure hellgelbe tafelförmige zerfliefsliche und durch Wasser sogleich zersetzbare Krystalle abscheidet, welche die Zusammensetzung $BiBr_3 . 3 NH_4Cl + H_2O$ besitzen. 2) Eine olivengrüne feste Masse, welche sich nur schwierig von den Glaswänden der Röhre entfernen läfst, zerfliefslich und durch Wasser zersetzbar ist. Ihre Zusammensetzung, die wegen der Schwierigkeit sie rein zu erhalten nicht genau ermittelt werden konnte, wird am wahrscheinlichsten durch die Formel $BiBr_3 . 2 NH_3$ ausgedrückt. Ihre salzsaure Lösung gab

(1) Chem. Soc. J. 1876, 1, 144.

beim Verdunsten Krystalle von der Formel $BiBr_3 . 2NH_4Cl + 3H_2O$. 3) Eine aschgraue krystallinische unschmelzbare und nicht flüchtige Substanz, die durch Wasser und Alkalien nicht zersetzt wurde, beim Erhitzen mit Natronkalk aber Ammoniak entwickelte. Ihre Zusammensetzung konnte wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht genau ermittelt werden; sie scheint am ehesten mit der Formel BiN_2Br übereinzustimmen. Die sogenannte *Wismuthsäure* BiO_3H ist nach Ihm keine wahre Säure, indem es Ihm nicht gelang irgendwelche Salze derselben, auch nicht das von Arppe (1) beschriebene Kaliumsalz $KHBi_2O_6$, zu erhalten. Die beim Einleiten von Chlor in starke Kalilauge, welche Wismuthoxydhydrat suspendirt enthält, entstehende rothe Verbindung besitzt in der That die Zusammensetzung BiO_3H oder $Bi_2O_5 + H_2O$. Bei 120° verliert sie Wasser und der Rückstand besteht aus Bi_2O_5, bei 150° beginnt Sauerstoff zu entweichen und bei 225° ist sie vollständig in das Wismuthtetroxyd Bi_2O_4 übergeführt, das bei noch höherer Temperatur sich in das Trioxyd Bi_2O_3 verwandelt. In einer späteren Abhandlung beschreibt Er (2) ein neues *Wismuthoxybromid* $3Bi_2O_3 . 2BiBr_3$, welches bei der Darstellung von Wismuthtribromid als nicht flüchtiges graugelbes Pulver zurückbleibt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in starker Salpetersäure und Salzsäure, weniger in verdünnter Salpetersäure. Es hält sich unverändert an der Luft. Mit Kohle erhitzt wird es reducirt unter Bildung von Wismuthtribromid. Wasserstoff bei schwacher Rothgluth darüber geleitet verändert seine Farbe in röthlichbraun und zuletzt in schwarz, indem gleichzeitig eine Wismuthverbindung mechanisch mitgerissen wird; als Endpunkt der Einwirkung tritt metallisches Wismuth auf. Er hat ferner die *chroms. Salze* des Wismuths genauer untersucht und die Angaben von Löwe (3), dafs bei der Fällung einer sauren Wismuthnitratlösung mit Kaliumdichromat ein gelbes Salz von der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 2CrO_3$

(1) Pogg. Ann. 1845, 64, 237. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 12. — (3) Jahresber. f. 1856, 392.

entsteht, bestätigt. Wird nach der Fällung das Ganze mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und 3 bis 4 Stunden gekocht, so verwandelt sich das ursprüngliche gelbe Chromat in ein zinnoberrothes krystallinisches Salz $Bi_2O_3 . CrO_3$. Dasselbe entsteht auch, jedoch langsamer beim Kochen des gelben Chromats mit wenig kaustischem Kali oder Natron. Wird das rothe Chromat mit einer kleinen Menge starker Salpetersäure gekocht, so wird es theilweise gelöst, theilweise in eine Masse kleiner rubinrother Krystalle umgewandelt, welche unlöslich in Wasser sind und die Zusammensetzung $Bi_2O_3 . 4 CrO_3 + H_2O$ besitzen. Es ist unlöslich im Wasser, geht bei fortgesetztem Kochen zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser in ein orangerothes Chromat über, dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt werden konnte. Ein weiteres Chromat $Bi_2O_3 . 2 CrO_3 + H_2O$ wurde einmal erhalten, als beim Kochen des gelben Chromats mit Natronlauge die Bildung des rothen Salzes nicht eintreten wollte und als nach Entfernung des Alkalis die Masse einige Tage mit Salpetersäure bei 60° digerirt wurde. Es bildeten sich glänzende orangegelbe Krystallnadeln, welche obige Zusammensetzung besafsen.

A. Carnot (1) hat gefunden, dafs die Doppelsalze des *unterschwefligs. Wismuths und der Alkalien,* welche durch Zusammengiefsen einer schwach sauren Lösung eines Wismuthsalzes mit Natriumhyposulfit erhalten werden, durch ihre vollständige Löslichkeit in Wasser sich auszeichnen. Die Lösung sich selbst überlassen verändert sich jedoch mit der Zeit und zwar um so rascher, je concentrirter sie ist, indem sich Sulfate bilden und Schwefelwismuth abgeschieden wird. Auch in Alkohol ist das Natriumdoppelsalz in jedem Verhältnifs löslich, während bekanntlich das Natriumhyposulfit allein darin fast vollkommen unlöslich ist. Wird der alkoholischen Lösung des Doppelsalzes eine Lösung von Chlorkalium zugefügt, so ent-

(1) Compt. rend. **83**, 338; Chem. News **34**, 119.

steht ein reichlicher, zeisiggelber Niederschlag, welcher die Zusammensetzung :



$$Bi_2(S_2O_3)_3 \,.\, 3\,K_2S_2O_3 + 2\,H_2O$$

besitzt. Da mit Ausnahme des Chlorbaryums, Chlorstrontiums und der Chloride derjenigen Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, alle übrigen Metallchloride, wie Natrium, Lithium, Ammonium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Eisenchlorid u. s. w. keinen derartigen Niederschlag hervorbringen, so ist diese Reaction ganz besonders zu einer analytischen Trennung des Kaliums von anderen Metallen geeignet. Zu erwähnen ist noch, dafs die Reaction nicht blofs in Lösungen der Chloride, sondern auch der Nitrate gelingt, dafs sie dagegen mehr oder weniger unvollständig ist, wenn Sulfate zugegen sind.

P. Muir (1) hat durch Erhitzen von metallischem Wismuth mit einer wässerigen Lösung von Ueberchlorsäure das *Wismuthperchlorat* von der Zusammensetzung $BiO \,.\, ClO_4$ dargestellt. Es ist ein weifses amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, das sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, weniger leicht in Schwefelsäure löst. Bei der Rothglühhitze wird es unter Bildung von Wismuthchlorid zersetzt.

Fr. Jones (2) hat die Bildung und die Eigenschaften des *Antimonwasserstoffs* näher untersucht. Eine passende Methode, ein an demselben möglichst reiches Wasserstoffgas zu erhalten — ihn frei von letzterem zu erhalten scheint nicht möglich zu sein — besteht darin eine concentrirte Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure auf eine grofse Menge granulirten oder gepulverten Zinks tröpfeln zu lassen. Man erhält auf diese Weise, welche der von Humpert (3) vorgeschlagenen vorzuziehen ist, ein Gas, welches obgleich noch mit einem grofsen Ueberschufs von Wasserstoff vermischt ist, so reich an Antimonwasserstoff ist, dafs es sich häufig theilweise von selbst zersetzt und das Gefäfs mit einem dünnen Ueberzug von Antimon be-

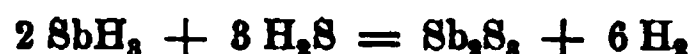
(1) Chem. News 33, 15. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 1, 641. — (3) Jahresber. f. 1865, 228.

kleidet. Er besitzt einen Ekel erregenden Geruch, äufserst unangenehmen Geschmack und scheint giftig zu sein. Er löst sich in geringer Menge in Wasser (eine annähernde Bestimmung ergab : 1000 cbcm Wasser von 10·5° lösen 4·12 cbcm SbH_3). Der beim Hindurchleiten durch die Lösung der Alkalien gebildete schwarze Niederschlag ist nicht die Antimonverbindung eines Alkalimetalls, sondern er enthält Sauerstoff und Wasserstoff. Sein Antimongehalt entspricht der Formel $SbOH_3$. Dieser Körper ist jedoch sehr unbeständig, nach längerem Stehen wächst der Antimongehalt und entspricht dann der Formel Sb_2O. In Betreff der Zusammensetzung des Antimonwasserstoffs, welche bisher nur indirect aus der Zusammensetzung des Antimonsilbers $SbAg_3$ gefolgert wurde, macht Er auf die von Russel (1) beobachtete Reduction der Silbernitratlösung durch reinen Wasserstoff aufmerksam, so dafs der Niederschlag von Antimonsilber auch noch metallisches Silber beigemengt enthält, wie denn auch die Analysen des Niederschlags stets einen höheren Procentgehalt an Silber ergeben, als der Formel $SbAg_3$ entspricht. Durch Behandlung mit einer concentrirten Kochsalzlösung läfst sich ein Theil des metallischen Silbers unvollständig entfernen, wodurch der Niederschlag auch eine hellere Farbe bekommt. Die eudiometrische Analyse ist wegen des geringen Betrags an Antimonwasserstoff, welchen selbst das reichste Gas enthält, gleichfalls nicht im Stande über die Zusammensetzung desselben Aufschlufs zu geben. Auffallend ist das Verhalten desselben gegen Schwefel. Langsam im zerstreuten Tageslicht, sehr rasch im Sonnenlicht, wird Antimonsulfid und Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung gebildet :



$$2\,SbH_3 + 6\,S = Sb_2S_3 + 3\,SH_2.$$

Zugleich findet aber auch noch eine secundäre Reaction :



$$2\,SbH_3 + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 6\,H_2$$

statt, so dafs der Versuch, aus der Menge des gebildeten Antimonsulfids und Schwefelwasserstoffs die Zusammensetzung des

(1) Jahresber. f. 1874, 289.

Antimonwasserstoffs abzuleiten, nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaſsregeln und auch dann nur annäherungsweise gelang. Auch auf Schwefelkohlenstoff und Mercaptan wirkt Antimonwasserstoff unter dem Einfluſs des Lichtes zersetzend ein, indem sich Antimonsulfid und ein schwarzes, Antimon und Kohlenstoff enthaltendes Pulver abscheidet. Dem Antimonwasserstoff analog verhalten sich auch *Arsenwasserstoff*, welcher mit Schwefel Arsentrisulfid und Schwefelwasserstoff bildet, *Phosphorwasserstoff*, welcher sich in ein rothgelbes Phosphorsulfid und Schwefelwasserstoff, aber bedeutend langsamer als die vorhergehenden zersetzt, und *Ammoniak*, das von trockenem Schwefel absorbirt und beim Erhitzen damit in Schwefelammonium und Stickstoff verwandelt wird. Schlieſslich macht Er noch darauf aufmerksam, daſs die Reaction zwischen Antimonwasserstoff und Schwefel zu einer äuſserst empfindlichen Prüfung auf geringe Spuren Antimon benutzt werden kann, deren Genauigkeit auch durch die Gegenwart von Arsen nicht nothleidet.

R. W. E. Macivor (1) macht gröſstentheils schon bekannte Mittheilungen über *Antimonjodide*. Antimonjodür SbJ_3 durch directe Synthese darstellbar, schmilzt bei 164·4 (corr.), löst sich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, kaum in Chloroform, nicht in Terpentinöl und Tetrachlorkohlenstoff. Es löst sich leicht in wässeriger Jodwasserstoffsäure und kalter Chlorwasserstoffsäure auf. Beim Kochen mit letzterer wird es jedoch rasch in Antimontrichlorid zersetzt. Kalte Schwefelsäure ist ohne Wirkung, ein gelindes Erwärmen veranlaſst jedoch rasche Zersetzung. Rauchende Salpetersäure zersetzt es augenblicklich, verdünnte von 1·2 spec. Gew. erst nach einiger Zeit. Absoluter Alkohol löst es zum Theil unverändert, zum gröſseren Theil wird es aber in gelbes Oxyjodid verwandelt, wasserfreier Aether verhält sich in gleicher Weise. Chlor verwandelt es in Chlorjod und Antimonchlorid, mit geschmolzenem Chlorjod behandelt wird es in Antimonchlorür und Jod zersetzt. Durch Brom wird Anti-

(1) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 328.

monbromür und Monobromjod gebildet. Die Angabe von Van der Espt (1), daſs beim Erhitzen von Antimon und Jod in entsprechenden Verhältnissen *Antimonpentajodid* SbJ_5 gebildet wird, konnte Er nicht bestätigen und hält deſshalb die Existenz einer solchen Verbindung für unwahrscheinlich. Das beim Zersetzen einer Lösung von Antimontrijodid in Jodwasserstoffsäure durch Wasser erhaltene gelbe Antimonoxyjodid ist nach Ihm der Formel $Sb_4J_2O_5$ gemäſs zusammengesetzt.

A. Terreil (2) hält gegenüber der Behauptung von Weppen (3), daſs nicht allein das Natriumcarbonat, sondern auch Kaliumcarbonat und die Hydrate der Erdalkalien *Kermes* bilden können, Seine (4) früheren Angaben aufrecht und wirft Demselben vor, das Kalicarbonat, Baryt- und Strontianhydrat nicht absolut natronfrei angewandt zu haben.

A. Gawalovski (5) gründet auf die Löslichkeit des Uranphosphats in Ammoniumcarbonat und die vollständige Fällbarkeit der Phosphorsäure aus dieser Lösung durch Magnesiamischung eine Methode zur Aufarbeitung von *Uranrückständen*, wie sie bei der Phosphorsäuretitrirung in gröſserer Menge erhalten werden. Man entfernt zunächst durch zwei- bis dreimaliges Waschen den gröſsten Theil der löslichen Salze und trägt nun in eine gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat so lange von dem Uranphosphat ein, als noch welches gelöst wird, filtrirt von einem etwa übrigbleibenden Rückstand ab, versetzt hierauf mit Ammoniak im Ueberschuſs und fällt mit Magnesiamischung aus. Die abfiltrirte, das Uran an Ammoniumcarbonat gebunden enthaltende Lösung wird abgedampft, wobei sich etwas basisches Uranammoniumcarbonat abzuscheiden beginnt, und dann mit Salzsäure im Ueberschuſs versetzt, die Kohlensäure durch Kochen verjagt und mit kohlensäurefreiem Ammoniak als Uranoxydammoniak gefällt.

(1) Jahresber. f. 1864, 239. — (2) Bull. soc. chim. [2] 25, 98. — (3) Jahresber. f. 1875, 220. — (4) Jahresber. f. 1873, 283. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 292.

M. Jungck (1) glaubt, dafs der aus einer Lösung von *molybdäns. Ammoniak* sich stets absetzende gelbe krystallinische Niederschlag, der grofse Aehnlichkeit mit dem bekannten phosphormolybdäns. Ammoniakniederschlag besitzt, aber keine Phosphorsäure enthält, in Folge der Einwirkung des Lichtes entsteht, indem die Molybdänsäure in eine andere Modification umgewandelt wird. Er empfiehlt daher die Molybdänlösung in dunkeln Flaschen und vor Licht geschützt aufzubewahren.

J. Lefort (2) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung organischer Säuren auf die *wolframs. Salze der Alkalien* saure Salze gebildet werden. So gelang es ihm bei der Einwirkung von Essigsäure auf wolframs. Natron folgende Verbindungen zu isoliren. *Natriumdiwolframat* $Na_2Wo_2O_7 . 6 H_2O$ entsteht, wenn die neutrale Lösung des wolframs. Natrons bis zur eintretenden sauren Reaction mit Essigsäure versetzt wird, in schönen langen prismatischen Krystallen. *Natriumtriwolframat* $Na_2Wo_3O_{10} . 4 H_2O$ bildet sich als ein harzartig sich vereinigender Niederschlag, wenn eine concentrirte Lösung des Diwolframats in kochenden Eisessig eingetragen wird. Es krystallisirt in verlängerten Prismen. Eine zwischen beiden liegende intermediäre Verbindung $Na_4Wo_5O_{17} . 11 H_2O$ wird in schiefen Prismen krystallisirend erhalten, wenn die Lösung des wolframs. Natrons in Essigsäure eingetragen wird. Die Einwirkung der Essigsäure auf Kaliumwolframat ist ganz ähnlich. Das sich bildende *Kaliumdiwolframat* $K_2Wo_2O_7 + 3 H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, das Kaliumtriwolframat $K_2Wo_3O_{10} . 2 H_2O$ in sehr feinen Nädelchen, die intermediäre Verbindung $K_8Wo_5O_{17} . 2 H_2O$ in prismatischen Tafeln, welche sehr leicht, schon durch kochendes Wasser in Di- und Triwolframat zerfallen. Das Kaliumtriwolframat zeichnet sich dadurch aus, dafs es bei längerem Erwärmen mit Essigsäure in Metawolframat übergeht, was der entsprechenden Natriumverbindung nicht eigenthümlich ist. Die Oxalsäure bildet Diwolframat und Oxalat, welche beim

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 290. — (2) Compt. rend. 82, 1182.

Natriumsalz zusammenkrystallisiren und nicht von einander zu trennen sind, beim Kaliumsalz wegen der gröſseren Unlöslichkeit des Diwolframats leicht getrennt werden können. Die Weinsäure liefert, wie es scheint, unkrystallisirbare Doppelverbindungen, die Citronensäure gleichfalls Doppelsalze, von denen eines, dessen nicht recht begreifliche Zusammensetzung Er in alten Aequivalentgewichten (C = 6, O = 8 u. s. w.) ausgedrückt und gleich $2(WoO_3)NaO + 4(C_{12}H_5O_{11}).NaO + 4HO$ angiebt, in schönen zu Büscheln vereinigten schiefen Prismen erhalten werden kann.

J. Walz (1) bestätigt das weit verbreitete Vorkommen des *Vanadiums* (2), besonders in primären Eisenerzen. Er hat dieses Element in fast allen von Ihm untersuchten amerikanischen Magneteisensteinen gefunden und einen engen Zusammenhang zwischen Titansäure und Vanadinsäure beobachtet. Alle diejenigen Erze, welche die erstere in gröſserer Menge enthielten, waren auch verhältniſsmäſsig reicher an letzterer.

Ch. M. Stillwell (3) hat in dieser Richtung auch secundäre Eisenerze, wie Hämatit, Limonit, Spatheisenstein, untersucht und darin gleichfalls *Vanadinsäure*, aber in bedeutend geringerer Menge, nachzuweisen vermocht. Auch Er findet, daſs vorzugsweise die titanhaltigen Eisenerze reich an Vanadinsäure sind.

A. Guyard (Hugo Tamm) (4) hat die Darstellungsmethoden, besonders der auf nassem Wege zu erhaltenden *Vanadinverbindungen* zu vereinfachen gesucht. Die von Ihm dargestellten Verbindungen sind folgende. *Vanadinoxyd* (oxyde vanadeux) (5) wird am leichtesten durch Calciniren des Vanadinchlorids in einem verschlossenen Porcellantiegel erhalten;

(1) Am. Chemist **6**, 458. — (2) Jahresber. f. 1875, 934. — (3) Am. Chemist **7**, 41. — (4) Bull. soc. chim. [2] **25**, 350. — (5) Guyard spricht von „Oxyde vanadeux, Chlorure vanadeux u. s. w.“ ohne Formeln anzugeben, es ist daher, da die Eigenschaftsangaben der Verbindungen gleichfalls sehr mangelhaft sind, nicht ersichtlich, welche Verbindungen Er darunter versteht. Der Bildungsweise nach zu urtheilen scheint es, als ob unter Oxyde vanadeux das Vanadintetroxyd V_2O_4, unter Chlorure vanadeux u. s. w. das Vanadinoxychlorid $V_2O_4Cl_2$ u. s. w. zu verstehen sei.

auch beim Erhitzen des oxals. Vanadinoxyds bildet es sich sehr rein. Es ist defshab sehr wichtig, da es zur directen Darstellung einer grofsen Anzahl von Vanadinoxydsalzen verwendet werden kann, deren Darstellung aus der Vanadinsäure nicht oder nur schwierig gelingt. *Vanadinoxychlorid* (chlorure vanadeux) erhält man sehr leicht durch Auflösen der Vanadinsäure in Salzsäure. Es entwickelt sich Chlor und es bildet sich das Chlorid. Um den immer in beträchtlicher Menge übrig bleibenden Rückstand von Vanadinsäure vollends zu lösen setzt man gegen Ende der Operation einige Tropfen Alkohol hinzu, welcher rasch Lösung bewirkt. Man filtrirt von etwas ausgeschiedener Kieselsäure ab und verdampft zur Trockne bei 100°. Das so getrocknete Chlorid ist zerfliefslich, scheint jedoch fast unlöslich in Wasser zu sein. Um eine klare blaue Lösung zu erhalten, mufs man einige Tropfen Salzsäure zusetzen. *Vanadinoxybromid* (bromure vanadeux) bildet sich, wenn man Vanadinsäure mit Bromwasser und Alkohol behandelt. Es gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid, zersetzt sich aber leichter als dieses, unter Bildung von Vanadinoxyd. Um es im trockenen Zustand zu erhalten mufs seine Lösung unterhalb 80° eingedampft werden. Es bildet sich auch beim Behandeln der Vanadinsäure mit Bromwasserstoffsäure. *Vanadinoxyjodid* (jodure vanadeux) läfst sich nur durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Vanadinoxyd darstellen. Es gleicht den beiden vorhergehenden Verbindungen und giebt wie diese im trockenen Zustande eine schwarzgrüne unkrystallisirbare Masse. *Vanadinfluorid* (fluorure vanadeux) erhält man durch Behandlung der Vanadinsäure mit Fluorwasserstoff unter Zusatz von etwas Alkohol. Es zersetzt sich weniger leicht als die vorhergehenden Verbindungen. Bei Rothglühhitze zersetzt es sich zuerst in Fluorwasserstoff und Vanadinoxyd, später treten dichte gelbe Dämpfe von wasserfreiem Fluorvanadium auf. *Salpeters. Vanadinoxyd* (nitrate vanadeux) läfst sich nur in Lösung dadurch erhalten, dafs die Lösung von Vanadinchlorid mit salpeters. Silber, oder schwefels. Vanadinoxyd mit salpeters. Baryt gefällt wird. Beim Eindampfen zersetzt es sich unter Abscheidung von Vanadinsäure. *Schwefels. Vanadinoxyd* (sul-

fate vanadeux) erhält man sehr leicht, wenn man Vandinsäure mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol behandelt, als eine tief blaue unkrystallisirbare Masse. *Vanadinsiliciumfluorid* erhält man gleichfalls direct aus der Vanadinsäure durch Behandeln derselben mit Kieselflufssäure und etwas Alkohol. Die anfangs blaue Lösung wird grün bei der Concentration und und giebt schliefslich eine gräuliche unkrystallisirbare Masse. Die Salze des Vanadinoxyds verbinden sich nicht mit den Alkalisalzen zu Doppelverbindungen. Die Salze mit flüchtigen organischen Säuren lassen sich nicht direct aus der Vanadinsäure, sondern nur durch doppelte Zersetzung des schwefels. Vanadinoxyds mit den Blei- oder Baryumsalzen der flüchtigen organischen Säuren erhalten. Salze mit nicht flüchtigen organischen Säuren lassen sich dadurch erhalten, dafs man das Gemenge von fester organischer Säure und Vanadinsäure in ihrem Krystallwasser schmilzt. So bildet sich das *oxals. Vanadinoxyd* aufserordentlich leicht. Man erhält eine blaue Schmelze, welche vollkommen in Wasser sich löst und beim Eindampfen Krystalle des oxals. Salzes absetzt. Auf dieselbe Weise lassen sich die weins., citronens., bernsteins. Salze des Vanadinoxyds darstellen. Die Salze, in welchen die Vanadinsäure die Rolle der Basis spielt, sind wenig zahlreich. Die *Schwefelsäureverbindung* entsteht beim Erhitzen der Vanadinsäure mit Schwefelsäure, bis die Masse trocken und vollkommen löslich geworden ist. Sie ist eine chamoisfarbige unkrystallisirbare Masse, welche eine röthlichgelbe Lösung giebt. Das *Pyrophosphat* entsteht beim Zusammenschmelzen der Vanadinsäure mit glasiger Phosphorsäure; hellgelbes in Wasser lösliches Glas. Das *Borat* bildet sich auf dieselbe Weise und ist gleichfalls ein hellgelbes Glas. Die eigentlichen Salze der Vanadinsäure sind sehr zahlreich. Von den Salzen der Alkalien kann man drei Gruppen unterscheiden. 1) Vanadinate, welche durch Zusammenschmelzen der Vanadinsäure mit Alkalien oder deren Salzen entstehen, 2) Salze, welche durch Sättigen alkalischer Lösungen mit Vanadinsäure und 3) Divanadinate, welche durch Uebersättigen irgend eines Vanadinats mit Essigsäure sich bilden. Von den letzteren beschreibt Er das schön kry-

stallisirende Ammoniumdivanadinat etwas ausführlicher und macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs die sogenannte Vanadiumbronze nichts anderes als ein Ammoniumvanadinat sei.

B. W. Gerland (1) hat über einige Verbindungen des *Vanadins* Mittheilung gemacht. I. *Sulfate des Vanadintetroxyds.* 1a) Unlösliches Salz $Va_2O_4 . 3 SO_3 + 4 H_2O$. Die Lösung des Vanadpentoxyds in Schwefelsäure bei Gegenwart von Reductionsmitteln, wie schweflige Säure, Oxalsäure, Salzsäure oder Alkohol hinterläfst beim Abdampfen einen blauen Syrup, aus dem bei weiterem Erhitzen oder besser auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure das Salz in lichtblauen, sehr feinen Nadeln abgeschieden wird, die nach Abgiefsen der nur wenig Vanadin haltenden Mutterlauge, unter Vermeidung von Erwärmung mit Wasser gemischt, auf ein Filter gebracht und mit kaltem Wasser oder besser verdünntem Alkohol gewaschen werden. Die Kryställchen lösen sich in kaltem Wasser nur sehr langsam und noch weniger wirkt verdünnter Alkohol auf dieselben, dagegen werden sie von heifsem Wasser rasch gelöst. An der Luft zerfliefsen sie zu einer honigartigen blauen Masse. — 1 b) Lösliches Salz $Va_2O_4 . 3 SO_3 + 15 H_2O$ wird erhalten durch Behandlung der bis zum Syrup eingedampften Lösung der Krystalle mit starkem Alkohol, sowie aus der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung, wie sie zur Darstellung der oben erwähnten Kryställchen benutzt wurde, die stark eingedampft und dann mit starkem Alkohol übergossen werden mufs. Nach wiederholter Behandlung und Durchkneten mit frischen Mengen von Alkohol bleibt das Sulfat als durchsichtige wachsartige Masse zurück, die sich auch durch längeres Stehen über Schwefelsäure nicht ändert. Die Lösung des Sulfats in Wasser wird auf Zusatz von Ammoniumvanadat stark dunkelgrün, bleibt aber in der Kälte klar; beim Kochen dagegen entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich als harte spiegelnde Kruste fest an die Gefäfswand anlegt, während die Flüssigkeit heller wird; phosphors.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 869; Chem. News 34, 2.

Natron giebt einen voluminösen graublauen Niederschlag, der leicht vom Ueberschufs des Fällungsmittels, sowie von Essigsäure gelöst wird. Neutrales chroms. Kali giebt einen gelbbraunen Niederschlag. Mit Kaliumsulfat verbindet es sich zu einem leicht löslichen Doppelsalz $Va_2O_4 . 3SO_3 + K_2SO_4$, das über Schwefelsäure zu einem klaren Syrup eintrocknet, aus dem sich nach längerer Zeit ein hellblaues Pulver abscheidet. Das unlösliche wie das lösliche Vanadinsalz geben, auf 330° erhitzt, langsam Wasser ab, bleiben jedoch beide noch vollständig in Wasser löslich; werden sie mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich ein schweres hell graugrünes Pulver ab, das aus der 2a) unlöslichen Modification eines Salzes $V_2O_4 . 2SO_3$ besteht. Es bildet mikroskopische Krystalle, die in kaltem Wasser vollständig unlöslich sind; erst nach lange fortgesetztem Kochen mit Wasser, rascher bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, nimmt dasselbe eine schwache blaue Farbe an; mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, wird es vollständig gelöst, bei Anwendung von mehr Wasser bildet sich jedoch in der blauen Lösung ein grüner Niederschlag. Alkalien zersetzen die Krystalle rasch unter Abscheidung von braunem Hydroxyd. — 2b) Lösliches Salz $Va_2O_4 . 2SO_3$ bildet sich beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit wenig Wasser auf 130° und Verdampfen der blauen Lösung über Schwefelsäure als ein blauer durchsichtiger Gummi, dessen wässerige Lösung mit Ammoniumvanadat, Natriumphosphat und Kaliumchromat dieselben Reactionen wie oben das saure Salz 1b) giebt. Sämmtliche Vanadsulfate werden beim Glühen zersetzt unter Rücklassung von Vanadpentoxyd. — II. *Metavanadinsäure*. Dieses prachtvolle Präparat, das Er schon früher (1) aus den gelben Krystallen, die sich beim Kochen der Lösung des natürlichen Kupfervanads in wässeriger schwefliger Säure abscheiden, durch Behandlung der durch die Luft theilweise oxydirten Verbindung mit schwefliger Säure und Wasser erhalten hatte, läfst

(1) Jahresber. f. 1871, 280.

sich einfacher nach folgendem Verfahren darstellen. Eine Lösung von Kupfersulfat mit Chlorammonium im Ueberschufs wird so lange mit einer Lösung von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Niederschlag anfängt bleibend zu werden, darauf erhitzt, wonach bei ungefähr 75° die Abscheidung der glänzenden goldgelben Flitter beginnt, bis langsam fortschreitend in einigen Stunden alles Vanadin in dieser Form ausgeschieden ist. Die Schönheit und Farbe des Products hängt von gewissen Umständen ab; gröfsere Mengen Lösung und langsames Erwärmen geben die schönste Bronze. Von etwas beigemengtem Kupfersalz und amorpher Vanadinsäure reinigt man sie am besten durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und schwefliger Säure, Waschen mit Wasser und Trocknen. Bei Anwendung verdünnter Lösungen von Kupfernitrat und Salmiak und raschem Erhitzem scheidet sich die Metavanadinsäure in kleineren Schüppchen von weniger schöner Farbe und geringerem Glanze ab, die jedoch der Einwirkung von reducirenden Agentien und kohlens. Alkalien ungleich besser widerstehen. Die Metavanadinsäure läfst sich auch erhalten durch Fällen des metavanadins. Ammoniums mit Kupfersulfat oder des sauren (rothen) vanadins. Natriums, Abfiltriren vom ausgeschiedenen Niederschlag und Erwärmen des Filtrats, wobei bei 75° ebenfalls die Schüppchen erscheinen. Statt des Kupfersalzes kann auch ein Zinksalz und wahrscheinlich jedes Metallsalz, das mit Vanadinaten schwer lösliches vanadins. Salz bildet und bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht durch Ammoniak gefällt wird, verwendet werden. In Betreff der Bildungsweise der Metavanadinsäure sind noch folgende Angaben von Interesse. Das Filtrat vom Kupferorthovanadinat behält die Eigenschaft Metavanadinsäure abzuscheiden nur für einige Tage, unterliegt aber dann ohne Aenderung der Farbe einer Umsetzung, so dafs es immer weniger Flitter liefert und nach 8 bis 10 Tagen auch beim Kochen klar bleibt; die frisch bereitete Lösung, in flachen Schalen bei niederer Temperatur rasch verdunstet, hinterläfst einen krystallinischen Rückstand, der sich in Wasser klar löst und beim Erhitzen unlösliche Metavanadinsäure abscheidet. Durch Dialyse lassen sich dieser Lösung

die Salze entziehen, während die Vanadinsäure in löslicher Form zurückbleibt und erst beim starken Eindampfen rothe amorphe Vanadinsäure absetzt.

Auch J. K. Crow (1) hat die *Untervanadinsäure* (Vanadintetroxyd) und deren Verbindungen genauer untersucht. Das *Vanadintetroxyd* V_2O_4 kann nicht nur durch langsame Oxydation des Vanadintrioxyds an der Luft, sondern auch durch Erhitzen des Chlorids $V_2O_4Cl_2$ im Kohlensäurestrom als ein dunkelgrünes amorphes Pulver, das in Wasser unlöslich, in Alkalien und Säuren leicht löslich ist, erhalten werden. An der Luft absorbirt es allmählich Sauerstoff unter Bildung des höchsten Oxyds. Das Hydrat $V_2O_4 + 7 H_2O$, durch vorsichtige Fällung aus einer Lösung des Sulfats oder Chlorids der Untervanadinsäure erhalten und bei Luftabschlufs filtrirt und getrocknet, stellt eine schwarze amorphe Masse von glasigem Bruch dar. Mit Säuren bildet es salzartige Verbindungen, mit den Alkalien die Untervanadinate. Von ersteren hat Er folgende dargestellt : 1) Das *Trisulfat* $V_2O_4 . 3 SO_4 + 6 H_2O$ bildet sich beim Verdampfen der blauen Lösung, welche durch Reduction der in concentrirter Schwefelsäure gelösten Vanadinsäure entsteht. Ein anderes Trisulfat mit $4 H_2O$ entsteht, wie schon Gerland (2) fand, beim Fällen der concentrirten Lösung irgend eines Vanadintetroxydsulfats mit concentrirter Schwefelsäure. Beide Sulfate sind lichtblaue zerfliefsliche Pulver, welche sich nicht in Aether, kaum in Alkohol lösen. Durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol bilden sich *Disulfate*, von denen eines von der Zusammensetzung $V_2O_4 . 2 SO_3 + 7 H_2O$ von Ihm, ein anderes mit $4 H_2O$ schon von Berzelius erhalten worden ist. 2) *Vanadintetroxychlorid* $V_2O_4Cl_2 + 5 H_2O$ entsteht, wenn Vanadinsäure in starker Salzsäure gelöst und die Lösung nachher durch Schwefelwasserstoff reducirt wird; beim Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad bleibt ein brauner amorpher Rückstand zurück, welcher mit Wasser eine blaue, mit Alkohol und con-

(1) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 458. — (2) Dieser Bericht S. 275.

centrirter Salzsäure eine braune Lösung giebt. Von den *Hypovanadinaten* hat Er folgende dargestellt und untersucht : *Kaliumsalz*, $(V_2O_4)_2K_2O + 7\,H_2O$, dunkelbraune glänzende krystallinische Masse, leicht löslich in Wasser, kaum in Kalilauge, unlöslich in Alkohol. *Natriumsalz*, $(V_2O_4)_2Na_2O + 7\,H_2O$, dem vorigen ganz ähnlich. *Ammoniumsalz*, $(V_2O_4)_2(NH_4)_2O + 3\,H_2O$, braune krystallinische Masse. *Baryumsalz*, $(V_2O_4)_2BaO + 5\,H_2O$, gelbbrauner Niederschlag beim Hinzufügen von Chlorbaryum zu der Lösung des Chlorids der Untervanadinsäure entstehend. *Bleisalz*, $V_2O_4.PbO$, brauner Niederschlag. *Silbersalz*, $V_2O_4.Ag_2O$, schwarzes krystallinisches Pulver.

A. Joly (1) hat bei Wiederholung der Versuche von H. St. Claire Deville (2), die *Niobsäure* durch Erhitzen mit einem Gemenge von Soda und Kohle zu reduciren, beobachtet, dafs sich das reducirte Metall aufser mit Stickstoff auch noch mit Kohlenstoff verbindet, und dafs Verbindungen entstehen, welche *Stickstoffniob* und *Kohlenstoffniob* in verschiedenen Verhältnissen enthalten, so zwar, dafs die Menge des letzteren mit der Höhe der Temperatur wächst. Bei der Schmelztemperatur des Roheisens bildet sich eine krystallinische, schwach zusammengebackene olivengrüne Masse, welche nach der Dauer des Erhitzens die Zusammensetzung $NbC, {}^4/_5\,NbN$ und $NbC, {}^2/_3\,NbN$ besitzt. Bei der Schmelztemperatur des Nickels sechs bis sieben Stunden erhitzt bilden sich lange sehr glänzende graublaue Nadeln $NbC, {}^1/_5\,NbN$. Bei dazwischen liegenden Temperaturen bilden sich auch intermediäre Producte. Mit Chlor behandelt gaben diese verschiedenen Körper nur Niobchlorid ohne Spur von Oxychlorid, ein Beweis, dafs der Sauerstoff vollkommen ausgetrieben war. Gleichzeitig bildet sich etwas Hexachlorkohlenstoff und feinvertheilte Kohle. Mit Kupferoxyd oder Bleioxyd erhitzt werden sie vollständig verbrannt, indem Stickstoff entweicht. Beim Rösten an der Luft entsteht eine sehr

(1) Compt. rend. 82, 1195; Bull. soc. chim. [2] 25, 506. — (2) Jahresber. f. 1868, 218, Anmerk.

voluminöse Niobsäure. Ganz in derselben Weise verhält sich auch die *Tantalsäure*, welche unter denselben Bedingungen erhitzt einen schönen messinggelben Körper TaC, $^1/_{16}$ TaN bildet, bei Tantal ist daher die Verbindung mit Kohlenstoff noch vollständiger als beim Niob. Er hat ferner auch das reine *Stickstofftantal* dargestellt. Wird Tantalchlorid in einem Strom von Ammoniakgas bei einer den Sublimationspunkt des Chlorammoniums wenig übersteigenden Temperatur erhitzt, so erhält man eine amorphe ockergelbe Masse Ta_3N_5 (Ta = 182), wird diese bei der Weifsglühhitze in einem Strom vollkommen trockenen Ammoniaks erhitzt, so verliert es Stickstoff und verwandelt sich in eine schwarze, ebenfalls amorphe Masse von der Zusammensetzung TaN. Die in Hohöfen häufig vorkommenden kupferrothen Würfel, welche von Wöhler als *Cyanstickstofftitan* $TiC_2N_2 . 3(Ti_3N_2)$ betrachtet wurden, hält Er gleichfalls für ein Gemenge von *Kohlenstofftitan* TiC mit *Stickstofftitan* TiN.

B. Santesson (1) hat über einige *Niobverbindungen* Mittheilung gemacht. Aufser den Hydraten der Niobsäure $3 Nb_2O_5 . 4 H_2O$ und $3 Nb_2O_5 + 7 H_2O$ und der Natronsalze derselben $Na_2O . N_2O_5 + 6 H_2O$ und $2 Na_2O . 3 Nb_2O_5 + 9 H_2O$ hat Er noch mehrere Metallverbindungen der Fluorniobate dargestellt. Die meisten davon, nämlich diejenigen von Zn, Mn, Cd, Co und Ni, sind z. Th. $^1/_3$ sauer und nach der allgemeinen Formel $M_5H_5Fl_{30}Nb_3 + 28 H_2O$ zusammengesetzt. Das Ferrosalz und ein zweites Nickelsalz entsprechen der Formel $M_3H_4Fl_{20}Nb_2 + 19 H_2O$, das Kupfersalz ist $Cu_3HFl_{13}Nb + 9H_2O$ und endlich das Quecksilbersalz $Hg_5Fl_{30}Nb_3 + HgFl_2 + 16 H_2O$. Aus fluorwasserstoffsaurer Lösung krystallisirbar sind sie in Wasser unlöslich und werden beim Erhitzen damit zersetzt.

S. Parnell (2) hat über die Gewinnung des *Quecksilbers* einige statistische Notizen veröffentlicht.

N. Thomas (3) erwähnt das Vorkommen von regulinischem

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 854 (Corresp.). — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 416. — (3) Compt. rend. 82, 1111.

Quecksilber in den Gebirgen des Departement Herault. Leymerie (1) bemerkt dazu, dafs Er schon früher auf die Existenz des Quecksilbers in den Sevennen aufmerksam gemacht habe.

E. de Souza (2) hat Seine (3) Versuche über *Amalgame* fortgesetzt. *Natriumamalgam* hinterliefs bei 440° die Verbindung Na_3Hg, *Kaliumamalgam* dagegen K_2Hg als silberglänzende krystallinische Substanzen. Die Kaliumverbindung entzündet sich leicht von selbst. *Blei*, *Zinn*, *Zink*, *Cadmium*, *Wismuth* halten bei 360° noch Quecksilber zurück, nicht mehr aber bei 440°. Durch Erhitzen a) im Schwefel-, b) Quecksilber-, c) Diphenylamindampf wurden bis jetzt folgende Amalgame erhalten :

a)	Au_8Hg	$Ag_{13}Hg$	$Cu_{16}Hg$	K_2Hg	Na_3Hg ;
b)	Au_8Hg	$Ag_{11}Hg$	$Cu_{14}Hg$	Pb_3Hg ;	
c)	Au_8Hg	Ag_4Hg	$Cu_{14}Hg$;		

von denen namentlich das Gold- und Kupferamalgam innerhalb beträchtlicher Temperaturintervalle eine sehr constante Zusammensetzung besitzt.

H. N. Draper (4) empfiehlt zur Darstellung von *Natriumamalgam*, das Natrium unter einer Schicht von Paraffin zu schmelzen und es in dünnem Strahl in das Quecksilber einzugiefsen.

P. Casamajor (5) hat über die *Amalgamation des Eisens* und anderer Metalle Mittheilung gemacht. Entsprechend den Angaben von Cailletet (6) findet auch Er, dafs zur Bildung des Amalgams nascirender Wasserstoff nothwendig sei. Das Eisenamalgam erhält man leicht, wenn man das gereinigte Eisen mit Natrium oder Ammoniumamalgam zusammenbringt und das auf diese Weise mit einem silberähnlichen Ueberzug bedeckte Eisen in angesäuertes Wasser bringt, wobei das Natriumamalgam zersetzt wird und das Quecksilber in das Eisen eindringt. Auch wenn man ein Eisenblech als negative Elektrode einer galvanischen Batterie mit Quecksilber und angesäuertem Wasser zu-

(1) Compt. rend. **82**, 1418. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1050. — (3) Jahresber. f. 1875, 224. — (4) Chem. News **33**, 94. — (5) Am. Chemist **6**, 450; Chem. News **34**, 34. — (6) Jahresber. f. 1857, 249.

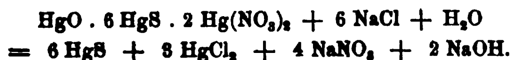
sammenbringt, wird es sehr bald amalgamirt. Die besten Resultate werden jedoch bei Anwendung von Zinkamalgam erhalten. Man bringt das Quecksilber in ein Gefäfs, übergiefst es mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und bringt nun das zu amalgamirende Eisen und einige Zinkstücke hinein, worauf in wenigen Minuten das Eisen mit Quecksilber bedeckt sein wird. Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Quecksilberüberzug ist, obgleich die verbundene Quecksilbermenge aufserordentlich gering, nicht blofs oberflächlich, sondern er dringt tief in das Metall ein, seine chemischen und physikalischen Eigenschaften modificirend. Das amalgamirte Eisen wird wie das amalgamirte Zink weniger leicht von Säuren angegriffen. In derselben Weise lassen sich auch *Platin, Palladium, Kobalt* und *Nickel* mit Quecksilber verbinden. Ein auffallendes Verhalten zeigt das *Aluminium*. Es scheint zwar anfangs in der gleichen Weise wie die anderen Metalle das Quecksilber aufzunehmen, aber sehr bald, nachdem man es herausgenommen und getrocknet hat, wird es heifs, das Quecksilber scheint zu sieden und das Aluminium bleibt mit einer kalkigen Kruste bedeckt zurück, nach deren Entfernung das Metall ohne ein Zeichen einer Amalgamation zum Vorschein kommt.

M. C. Méhu (1) hat gefunden, dafs sich *Quecksilbersulfid* weder in caustischer Natronlauge, noch in Einfach-Schwefelnatrium, dagegen in einem Gemenge der beiden auflöst. In dem Verhältnifs 2 Thle. krystallisirtes Natriummonosulfid, 2 Thle. Natronlauge von 1·33 spec. Gewicht und 1 Thl. Schwefelquecksilber erhält man eine vollständige Lösung von *Quecksilbernatriumsulfid*, die leicht filtrirbar ist und eine orangerothe Farbe besitzt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich schwarzes Schwefelquecksilber ab und kann man durch genügenden Ueberschufs von Wasser sämmtliches Quecksilber aus der Flüssigkeit entfernen; ist überschüssiges Alkali vorhanden, so gelingt dieses nicht. Mineralsäuren, organische Säuren und Schwefelwasser-

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 321.

stoff erzeugen augenblicklich einen Niederschlag von amorphem schwarzem Schwefelquecksilber. Läfst man die Flüssigkeit nur lose bedeckt an der Luft stehen, so zieht sie Kohlensäure an, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und es scheiden sich zuerst Krystalle von Natriumcarbonat mit 5 Proc. Schwefelquecksilber, dann aber rothe und rothbraune Krystalle von Schwefelquecksilber aus, die desto schöner und regelmäfsiger sind, je langsamer die Absorption der Kohlensäure erfolgt. Dieselben bilden hexagonale Prismen oder Tafeln von hyacinthrother Farbe, welche sich chemisch wie Zinnober verhalten.

Fr. Gramp (1) hat beim Erhitzen von *Schwefelquecksilber* mit Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren auf 120° die Bildung einer weifsen krystallinischen Verbindung beobachtet, welcher nach Seinen Analysen die Zusammensetzung: $HgO . 6 HgS . 2 Hg(NO_3)_2 . 12 H_2O$ zukommt und die daher von dem von Palm (2), Barfoëd (3) und zuletzt von Heumann (4) erhaltenen Quecksilbersulfidnitrat $2 HgS.Hg(NO_3)_2$ wesentlich verschieden ist. Die Substanz ist in Wasser und Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. vollkommen unlöslich; im lufttrockenen Zustand erhitzt färbt sie sich zunächst gelb, schmilzt und giebt einen starken Wasserbeschlag, bei weiterem Erhitzen treten rothbraune Dämpfe auf und schliefslich verflüchtigt sie sich vollständig; bei vorsichtiger Behandlung mit Kalihydrat färbt sich die Verbindung zuerst gelb, dann gelbbraun und zuletzt schwarz, dem schwarzen Rückstand entzieht heifse Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. Quecksilber und es bleibt reines schwarzes Quecksilbersulfid zurück. Beim Kochen mit einer concentrirten Kochsalzlösung tritt eine totale Umsetzung in schwarzes Schwefelquecksilber und Quecksilberchlorid ein, entsprechend der Gleichung:



$$HgO . 6 HgS . 2 Hg(NO_3)_2 + 6 NaCl + H_2O$$
$$= 6 HgS + 3 HgCl_2 + 4 NaNO_3 + 2 NaOH.$$

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 299. — (2) Jahresber. f. 1862, 220. — (3) Jahresber. f. 1864, 281. — (4) Jahresber. f. 1874, 286.

G. Bizio (1) macht darauf aufmerksam, dafs alkalische Leimlösung aus *Quecksilberchlorid* oder *gefälltem Quecksilberoxyd* in der Kälte allmählich, in der Wärme rasch metallisches *Quecksilber* abscheidet, dafs die aus Leimlösung durch Quecksilberchlorid erhaltene gelatinöse Fällung beim Eintrocknen sich trübt, unter Abscheidung von Calomel, dafs sie in viel Wasser löslich und dafs dieser Lösung durch Dialyse alles Sublimat entzogen werden kann.

C. A. Cameron (2) hat entgegen den Angaben von Rammelsberg (3) und Pleischl (4) das *jods. Quecksilberoxyd* durch Fällung erhalten, wenn einer heifsen Lösung von Quecksilberoxycyanid $Hg_2O(CN)_2$ Jodsäure hinzugesetzt wird. Es entsteht ein weifser amorpher Niederschlag von Quecksilberjodat gemäfs der Gleichung :



$$Hg_2OCy_2 + 2 HJO_3 = Hg(JO_3)_2 + HgCy_2 + H_2O.$$

Derselbe Niederschlag läfst sich auch bei Anwendung von salpeters. oder essigs. Quecksilberoxyd erhalten, dagegen nicht, wenn Quecksilberchlorid angewendet wird. Das Quecksilberjodat ist ein weifses amorphes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist und von Salpetersäure nur schwierig angegriffen, dagegen leicht von Salzsäure und den alkalischen Chloriden, Bromiden, Jodiden, Cyaniden und Cyanaten, von unterschwefligs. Natron und verdünnten Lösungen von Chlormangan und Chlorzink gelöst wird. Es ist unlöslich in Kali, Natron und Ammoniak, Natriumsulfid, Borax, phosphors. Natron, den alkalischen Jodaten, Bromaten und Chloraten, in Essigsäure, Flufssäure und Kieselflufssäure. Mit Jod- oder Bromwasserstoff behandelt wird es unter Freiwerden von Brom und Jod gelöst. Wird die Lösung des Salzes in den alkalischen Chloriden eingedampft, so krystallisirt zuerst ein Alkalijodat, dann Quecksilberchlorid heraus, bei Ueberschufs des Lösungsmittels bilden sich eine Reihe krystallisirter Doppelsalze. Aus der Lösung des Queck-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1488 (Corresp.). — (2) Chem. News 33, 258. — (3) Pogg. Ann. 44, 570. — (4) Gmelin-Kraut's Handb. der Chemie, 6. Aufl., 3, 775.

silberjodats in Natriumhyposulfit entsteht auf Zusatz von Salzsäure ein rother Niederschlag, der im Ueberschufs der Säure verschwindet. Die Lösung des Jodats in Chlorammonium giebt mit Ammoniak einen weifsen, im Ueberschufs unlöslichen Niederschlag.

C. Rice (1) hat das Verhalten einer *alkoholischen Jodlösung gegen weifsen Präcipitat* mit oder ohne Zusatz von Carbolsäure einer genaueren Untersuchung unterzogen und dadurch die Beobachtungen von Schwarzenbach (2) vervollständigt. Bei Gegenwart von Alkohol wirkt Jod auf den weifsen Präcipitat immer unter Bildung von *Jodstickstoff* ein, ein geringer Zusatz von Carbolsäure verhindert jedoch dessen Bildung, dagegen wird in diesem Fall immer eine nicht unbedeutende Menge von *Jodoform* erhalten. Carbolsäure, Jod und weifser Präcipitat allein erzeugen kein Jodoform. In ähnlicher Weise wirkt auch Brom. Bei Gegenwart von Alkohol, Carbolsäure und weifsem Präcipitat bildet es Bromoform, welches schliefslich durch Destillation von dem Bromquecksilber getrennt werden kann.

M. Kirmis (3) hat über die *Formen* des auf galvanischem Wege erhaltenen *Silbers* eine Untersuchung angestellt und gefunden, dafs dieselben abhängen von der Stromintensität, von der Concentration der Lösung und von der Dichtigkeit des Stroms in einzelnen Punkten.

H. Debray (4) macht auf einen von der zum Affiniren angewandten Schwefelsäure herrührenden geringen *Selengehalt des Feinsilbers* aufmerksam, wodurch dessen Eigenschaften sehr beeinträchtigt werden.

H. Röfsler (5) macht über ein neues Verfahren der *Silberscheidung* und der Darstellung des *Feingoldes*, wie es in der Scheideanstalt in Frankfurt a. M. eingeführt ist, Mittheilung. Dasselbe besteht darin, dafs man die schwefelsaure Silberlösung unter Zusatz von etwas Wasser auskrystallisiren läfst und dann

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 765. — (2) Jahresber. f. 1875, 225. — (3) Pogg. Ann. 158, 121. — (4) Compt. rend. 82, 1156. — (5) Ann. Chem. 180, 240.

die gelben Krystalle von Silbersulfat durch Eisenabfälle reducirt. Die Krystalle werden mit Wasser verrührt und das Eisen ganz allmählich zugegeben, so dafs jede Spur Silber ausgefällt wird, während das Kupfer in Lösung bleibt. Die im Eisen enthaltenen Unreinigkeiten gehen beim Schmelzen in die Schlacke und das Silber wird eher reiner als beim Ausfällen mit Kupfer. Zur Darstellung des Feingoldes löst Er das Scheidegold noch einmal in Königswasser, fällt es durch Eisenchlorür und schmilzt es im Gasschmelzofen. Der Goldgehalt der verschiedenen Blicksilbersorten ist nahezu derselbe ($^1/_{1000}$ auf das Pfund Feinsilber), nur das Mansfelder Silber enthält kein Gold, da es durch die Art der Gewinnung im Kupfer bleibt. *Wismuth* kommt fast in allen Silbersorten vor, auch *Platin* und *Palladium* finden sich in den meisten Blicksilberarten. Das Silber von Commern und Mechernich an der Eifel ergab 0·0058 Proc. Platin und 0·0053 Proc. Palladium. Im Ganzen erhielt Er auf ein Scheidequantum von 500000 Pfund brutto 12 Pfund Platin und 2 Pfund Palladium. Das Gold wird aus der Königswasserlösung durch Eisenchlorür gefällt, die dabei entstehende Eisenchloridlauge mit Eisen regenerirt, wobei alles Platin und Palladium neben einer gröfseren Menge Kupfer ausfällt. Der ausgefällte schwarze Schlamm wird durch Eisenchlorid vom Kupfer befreit, in Königswasser gelöst und Platin mit Salmiak, Palladium durch Ammoniak und Salzsäure gefällt. Interessant sind namentlich die Scheidungen durch das Hinzutreten von *Selen* geworden, welches sich gleichfalls in dem schwarzem Schlamm vorfindet. Es ist zwar anzunehmen, dafs es aus der angewandten Schwefelsäure stammt. Merkwürdig ist jedoch immerhin, dafs Palladium und Selen sich hier auch zusammenfinden. Beim Glühen von Palladiumniederschlägen erhält man schwere harte glänzende Blättchen von Selenpalladium, welche dem Osmium-Iridium auffallend ähnlich und wahrscheinlich isomorph mit demselben sind.

E. v. Bibra (1) hat einige Verfahren zur Gewinnung des

(1) J pr. Chem. [2] **14**, 185; N. Rep. Pharm. **25**, 555.

Silbers aus Cyansilberlösungen vergleichend geprüft. Das Verfahren von Ney (1), das Silber als Chlorsilber mit Salzsäure auszufällen, ergiebt immer einen stark kupfer- und eisenhaltigen Niederschlag. Das Verfahren von Gräger (2), nach Ueberführung des Cyankaliums durch Eisenvitriol in Ferrocyankalium das Silber in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu reduciren, erscheint Ihm für gröfsere Quantitäten zu umständlich. Das von Robinson (3) für photographische Bäder vorgeschlagene Verfahren, das Silber durch Oxalsäure zu fällen, kann Er für Cyansilberlösungen nicht empfehlen. Die von Ihm als wenig zeitraubend nicht kostbillig gefundene Methode besteht darin, dafs man das Cyansilber mit Schwefelsäure fällt, den Niederschlag glüht und hierauf in Salpetersäure löst. Durch Salzsäure wird vollständig reines Chlorsilber erhalten. Zur Reduction des Chlorsilbers geben die von Mierzinski (4), Skurati (5) und Gräger (6) angegebenen Methoden befriedigende Resultate. Namentlich ist es die letztere, Reduction des Chlorsilbers in ammoniakalischer Lösung durch metallisches Zink, welche unter allen bis jetzt angegebenen den Vorzug verdient.

S. Kern (7) hat über einige *Silberverbindungen* Mittheilung gemacht. *Silbersulfit* (Ag_2SO_3) entsteht beim Zusammenbringen von Silbernitrat mit schwefliger Säure als ein weifser käsiger Niederschlag, der leicht durch Hitze und Wasser, schon wenn letzteres längere Zeit mit dem Salz in Berührung ist, zersetzt wird. Durch Erhitzen wird es in schweflige Säure, schwefels. Silber und reines metallisches Silber zersetzt. *Silbersilicofluorid* (Ag_2SiFl_6) wird beim Zusammenbringen von Silbernitrat mit Kieselflufssäure als ein gräulichweifser Niederschlag erhalten, der schon durch eine schwache Ammoniaklösung zersetzt wird.

Julius Thomsen (8) hat über die Darstellung und Eigenschaften der Chlor- und Bromverbindungen und des Oxyd-

(1) Jacobson, chem.-techn. Repertorium 1870, **1**, 89. — (2) Jahresber. f. 1873, 289. — (3) Jacobson, chem.-techn. Repertorium 1870, **1**, 88. — (4) Jahresber. f. 1870, 377. — (5) Jahresber. f. 1874, 292. — (6) Jahresber. f. 1871, 340. — (7) Chem. News **32**, 35. — (8) J. pr. Chem. [2] **12**, 337.

hydrats des *Goldes* nähere Angaben gemacht. *Golddichlorid* $AuCl_2$ oder Au_2Cl_4 bildet sich leicht, wenn gasförmiges Chlor auf pulverförmiges Gold einwirkt. Es ist ein dunkelrother harter Körper, leicht zerreiblich und sehr hygroskopisch. Durch Wasser zersetzt es sich schnell in Goldchlorid $AuCl_3$ und Goldchlorür AuCl; bei 250° wird es zersetzt, indem sich durch den raschen Chlorstrom etwas wasserfreies Goldchlorid verflüchtigt. Wird das Gold etwas comprimirt und der Einwirkung des Chlors in einer weiten Glasröhre ausgesetzt, so beobachtet man die Bildung einer geringen Menge grofser lamellenartiger Krystalle von Goldchlorid. — *Wasserfreies Goldchlorid* läfst sich sehr leicht und sehr schnell darstellen, wenn man das eben beschriebene Dichlorid mit wenig Wasser zersetzt und die völlige Zersetzung des ausgeschiedenen Chlorürs in Gold und Chlorid durch Erwärmen unterstützt. Beim vorsichtigen Eindampfen der vom ausgeschiedenen Gold abgegossenen Lösung und schliefslichem Trocknen bei 150° hinterbleibt das wasserfreie Goldchlorid als eine dunkelbraune krystallinische Masse. Man hat darauf zu achten, da sich verdünnte Lösungen von Goldchlorid beim Eindampfen leicht zersetzen, dafs die Lösung concentrirt genug angewandt wird, sowie dafs während des Eindampfens die Wände der Schale vor Ueberhitzung geschützt werden. — *Wasserhaltiges Goldchlorid* $AuCl_3 + 2\,H_2O$ entsteht, wenn die obige Goldchloridlösung nur bis zum Erscheinen der Krystallhaut eingedampft wird, wobei grofse dunkelorangefarbige spröde, oft büschelförmig vereinigte Krystalle, welche sehr hygroskopisch und zerfliefslich sind, in trockener Luft aber ihr Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren. — *Goldchlorür* AuCl entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid auf 185°, was man an der gebildeten gelben Farbe erkennt. — *Golddibromid* entsteht bei der Einwirkung von Brom auf pulverförmiges Gold als eine fast schwarze spröde Masse, welche nicht wie das entsprechende Chlorid an feuchter Luft zerfliefst. Es zersetzt sich schon bei 115° in Brom und Goldbromür. In Wasser löst es sich langsam unter Wärmeabsorption und Bildung von Bromid und Bro-

mür, von Säuren wird es schneller, durch wasserfreien Aether theilweise zersetzt, indem sich Bromid löst, während der Rest, wahrscheinlich gröfstentheils Bromür, sich nur langsam und unter Hinterlassung von Gold zersetzt. — *Wasserfreies Goldbromid* $AuBr_3$ wird am besten durch Verdunsten einer concentrirten ätherischen Lösung bei sehr niederer Temperatur erhalten, wobei es sich als eine feste krystallinische schwarze Kruste abscheidet, die nach dem Pulvern durch Trocknen bei 70° entwässert wird. Es ist nicht zerfliefslich, löst sich in Aether und Wasser vollständig, in letzterem jedoch nur langsam auf. Diese Lösungen erscheinen im concentrirten Zustande fast schwarz, haben eine eigenthümliche dickflüssige Consistenz, schäumen stark beim Schütteln und filtriren nur langsam. Durch schweflige Säure wird die Bromidlösung reducirt, indem sich zuerst Bromür, dann Gold bildet, was sich leicht in der Art nachweisen läfst, dafs die stark gefärbte Lösung des Bromids vollständig entfärbt wird, ohne dafs sich ein Niederschlag bildet, und dafs die entfärbte Lösung auf Zusatz von Jodkalium schönes gelbes Goldjodür abscheidet. Erst nach einige Minuten langem Stehen beginnt die zweite Phase der Zersetzung; es scheidet sich Gold ab und die Flüssigkeit färbt sich wieder stark braun durch gebildetes Bromid. — *Bromwasserstoff-Goldbromid* $AuBr_4H + 5 H_2O$ wird erhalten, indem man pulverförmiges Gold mit Brom übergiefst und nach Beendigung der Reaction eine dem angewandten Gold gleiche Gewichtsmenge Bromwasserstoffsäure von 1·38 spec. Gew. und dann so viel Brom zusetzt, dafs das Gold sich völlig löst. Beim Stehen in der Kälte bilden sich bald grofse flache nadelförmige, dunkelzinnoberrothe spröde luftbeständige Krystalle, welche bei 27° in ihrem Krystallwasser schmelzen, bei niederer Temperatur aber sowohl in gewöhnlicher Luft als über Schwefelsäure oder Kalk ohne Veränderung aufbewahrt werden können. — *Goldbromür*, AuBr, bildet sich am besten beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung auf 115° als ein gelblich-grauer, leicht zerreiblicher, talgartig aussehender luftbeständiger Körper, der bei etwas erhöhter Temperatur sich in Brom und Gold zersetzt. — *Goldoxydhydrat* läfst

sich nach Ihm am besten erhalten, wenn man die stark verdünnte Lösung von Goldchlorid mit der nöthigen Menge Natronhydrat versetzt und erwärmt und die erst hellgelb, später dunkelbraun werdende Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefels. Natron versetzt, wodurch sich das Goldoxydhydrat als ein brauner, dem Eisenoxydhydrat ähnlicher Körper niederschlägt. Es ist unlöslich in Wasser und starker Salpetersäure, wird aber leicht von verdünnter Bromwasserstoffsäure, langsamer von verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

M. Terreil (1) hat eine Probe *magnetischen Platinerzes* von Nischne-Tagilsk (Ural) untersucht mit folgendem Resultat:

Platin mit Spuren von Iridium	81·02	Proc.
Osmium-Iridium und andere in Königswasser unlösliche Platinmetalle . .	8·83	„
Silber	Spuren	
Kupfer	3·14	„
Eisen	8·18	„
Nickel	0·75	„
Chromeisenstein	3·13	„
Silicium	0·13	„
Thonerde, Magnesium und Eisensilicat .	Spuren	
	99·68	„

Interessant ist namentlich das Vorkommen von gediegenem *Eisen* und *Nickel*, welch' letzteres bis jetzt noch nicht in Platinerzen nachgewiesen wurde. Auch Daubrée (2) lenkt in einer Anmerkung die Aufmerksamkeit auf diese Thatsache, welche die Aehnlichkeit, die zwischen den natürlichen Platinerzen und den Meteoriten besteht, noch mehr vervollständigt.

S. de Luca (3) hat in einigen für Blitzableiter gebrauchten *Platinspitzen* einen 10 bis 12 Proc. betragenden *Bleigehalt* nachgewiesen, wodurch die Schmelzbarkeit des Platins erleichtert und das spec. Gewicht desselben verringert wurde.

(1) Compt. rend. 82, 1116. — (2) Ebendaselbst. — (3) Compt. rend. 82, 1187.

Nach M. R. Zdrawkowitch (1) läſst sich ein *Platinmohr* von groſser katalytischer Wirksamkeit durch Reduction von Platinchlorid mittelst Glycerin in alkalischer Lösung erhalten. Zweckmäſsig nimmt man 15 cbcm Glycerin von 25 bis 27° B. und 10 cbcm Kalilauge von 1·08 spec. Gew., erhitzt zum Kochen und setzt 3 bis 5 cbcm der gewöhnlichen Platinchloridlösung zu. Das Platin wird fast augenblicklich als schwarzer flockiger oder pulveriger Niederschlag abgeschieden. Nimmt man einen zu groſsen Ueberschuſs von Alkali, so scheidet sich das Platin als Spiegel ab. Auch in der gewöhnlichen sauren Lösung wird das Platinchlorid durch Glycerin beim Kochen zu Platin reducirt. Das so erhaltene Platinschwarz ist aber mehr grau als schwarz und wenig wirksam.

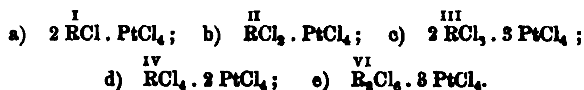
Boussingault (2) hat über die *Verkieselung* (siliciuration) *des Platins* und über die Bedingungen, unter welchen dieselbe stattfindet, zahlreiche Versuche angestellt. Aus denselben ergiebt sich, daſs Platin mit Kieselsäure allein geglüht sich nicht verändert, daſs es dagegen mit einem Gemenge von Kieselsäure und Kohle erhitzt sein Gewicht um einige Procente vermehrt, indem es Silicium aufnimmt. In ähnlicher Weise verhält sich Ruthenium, Palladium und Iridium. Er hat sich durch besondere Versuche überzeugt, daſs diese Gewichtszunahme nicht auch durch Aufnahme von Kohlenstoff bedingt ist, sondern nur von Silicium herrührt. Diese Siliciumaufnahme findet auch statt, wenn das Platin nicht unmittelbar mit dem Gemenge von Kieselsäure und Kohle in Berührung ist. Es geht daraus hervor, daſs wenn auch die Gegenwart von freiem Silicium nicht direct nachgewiesen werden kann, die Kohle bei sehr hohen Temperaturen Kieselsäure zu reduciren vermag, und daſs das gebildete Silicium durch die gebildeten Gase, wahrscheinlich Kohlenoxyd, mitgerissen wird. Weiter glaubt Er daraus entnehmen zu müssen, daſs die Vorstellung, ein dritter Körper bedinge durch

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 198; Ann. Chem. 181, 192; Dingl. pol. J. 221, 288. — (2) Compt. rend. 82, 591; Ann. chim. phys. [5] 8, 145.

seine bloſse Gegenwart die Reaction zwischen zwei anderen, welche man zur Erklärung ähnlicher Vorgänge, z. B. Bildung von Chlorsilicium aus Kieselsäure und Chlor bei Gegenwart von Kohle, häufig aussprechen hört, in diesen Fällen nicht zutreffend sei, sondern daſs die Rolle von diesen Körpern sich einfach darauf beschränke, daſs sie sich des Siliciums bemächtigen in dem Maſse, als es durch die Kohle in Freiheit gesetzt werde.

A. Guyard (1) hat durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Platinschwamm mit gepulverten Siliciumkrystallen bei lebhafter Rothgluth ein *Siliciumplatin* Pt_4Si_3 als eine metallische weiſse krystallinische, leicht zu pulvernde Masse erhalten, welche von Königswasser langsam, aber vollkommen zersetzt wird. Das von Winckler (2) dargestellte Siliciumplatin $PtSi_{12}$ betrachtet Er auf einem Wege entstanden, welcher die Verbindung als eine erzwungene erscheinen läſst, so daſs je nachdem man die Menge des Siliciums vermehrt oder vermindert, Verbindungen von jeder beliebigen Formel auftreten können.

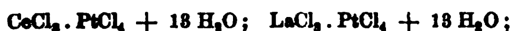
L. F. Nilson (3) führt die Zusammensetzung der *Chlorplatinate* der selteneren Erdmetalle *Beryllium*, *Cer*, *Lanthan*, *Didym*, *Yttrium* und *Erbium* zur Bestätigung der Ansicht an, daſs Beryllium als zweiwerthig, die anderen dagegen wie Aluminium als entschieden vierwerthig oder mit zwei combinirten Atomen als sechswerthig anzusehen seien. Wenn man eine Auflösung von Platin in Königswasser abdampft, so krystallisirt bekanntlich die Verbindung $PtCl_6H_2 + 6H_2O$ heraus, von welcher Säure sich die Chlorplatinate durch Vertretung des Wasserstoffs durch Metalle ableiten. Die normalen Salze derselben werden also bei verschiedener Valenz der positiven Elemente nach folgenden allgemeinen Formeln zusammengesetzt sein :

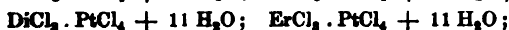


$$a)\ 2\overset{I}{R}Cl . PtCl_4;\quad b)\ \overset{II}{R}Cl_2 . PtCl_4;\quad c)\ 2\overset{III}{R}Cl_3 . 3PtCl_4;$$
$$d)\ \overset{IV}{R}Cl_4 . 2PtCl_4;\quad e)\ \overset{VI}{R_2}Cl_6 . 3PtCl_4.$$

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 510. — (2) Jahresber. f. 1864, 209. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1056 u. 1142.

Von solchen Chlorplatinaten sind bis jetzt sämmtliche Salze von den Formeln a) und b) bekannt (nur das $HgCl_2$ bildet mit Platinchlorid keine Verbindung) und zwar sind sie alle normal zusammengesetzt. In Folge der Zusammensetzung des Chlorplatinats mufs man nun auch das *Beryllium* zu den *zweiwerthigen* Metallen rechnen, denn nach Marignac (1), Thomson (2), Welkow (3) ist seine Formel $BeCl_2 . PtCl_4 + 8 H_2O$. Die Metalle von höherer Valenz geben gar keine normalen Chlorplatinate, sondern nur basische sind bis jetzt bekannt. Von Metallen mit ausgesprochener Dreiwerthigkeit, wie Wismuth, Arsen, Antimon, ist keine Verbindung mit Platinchlorid bekannt. Von den Metallen mit combinirten vierwerthigen Atomen war bisher nur ein einziges, das Aluminiumsalz, bekannt, das nach Welkow (4) die Formel $Al_2Cl_6 . 2 PtCl_4 + 30 H_2O$ besitzt. In Folge der Uebereinstimmung des Aluminiumsalzes mit den von Clève (5) untersuchten Chlorplatinaten der Cermetalle (Clève hatte zwar diese Metalle als dreiwerthig betrachtet und danach die Formeln :


$CeCl_3 . PtCl_4 + 13 H_2O$; $LaCl_3 . PtCl_4 + 13 H_2O$;


$DiCl_3 . PtCl_4 + 11 H_2O$; $ErCl_3 . PtCl_4 + 11 H_2O$;


$4 YCl_3 . 5 PtCl_4 + 52 H_2O$

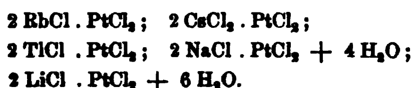
aufgestellt) wurde Er veranlafst auch die übrigen Glieder der sechswerthigen Metallklasse $\overset{VI}{R_2}$ hinsichtlich ihrer Chlorplatinate zu untersuchen und die entsprechenden Salze von Eisen, Chrom und Indium darzustellen. Dieselben krystallisiren sämmtlich aus einer Mischung von 1 Mol. Metallchlorid R_2Cl_6 und 2 Mol. Platinchlorid. *Ferrichloroplatinat,* $Fe_2Cl_6 . 2 PtCl_4 + 21 H_2O$, grofse gelbe, wohlgebildete schiefe vierseitige zerfliefsliche Prismen, die bei 100° 10 H_2O verlieren. — *Chromchloroplatinat,* $Cr_2Cl_6 . 2 PtCl_4 + 21 H_2O$, schön grüne vierseitige zerfliefsliche Prismen, bei 100° 10 H_2O verlierend. — *Indiumchloroplatinat,* $In_2Cl_6 . 5 PtCl_4 + 36 H_2O$, honiggelbe schiefe vierseitige Prismen mit schiefen

(1) Jahresber. f. 1874, 253. — (2) Jahresber. f. 1870, 318. — (3) Jahresber. f. 1873, 258. — (4) Jahresber. f. 1874, 254. — (5) Jahresber. f. 1874, 257 u. ff.

Endflächen, die bald an der Luft zerfließen und bei 100° die Hälfte ihres Wassers verlieren. Danach sind die Salze von Eisen und Chrom analog dem Aluminiumsalz zusammengesetzt, und ebenso die Clève'schen Salze der seltenen Erdmetalle mit Ausnahme des Yttriumsalzes, wenn man die Formeln der letzteren verdoppelt und zugleich Wassermengen einführt, die den Analysen von Clève besser entsprechen. Von Chloroplatinaten der vierwerthigen Elemente ist bis jetzt von Clève nur das Thoriumsalz bekannt gemacht; dasselbe hat die Formel $ThCl_4 . PtCl_4 + 12 H_2O$. Nilson hat nun auch Verbindungen des Zinnchlorids und Zirkoniumoxychlorids mit Platinchlorid dargestellt und sie dem Thoriumsalz entsprechend zusammengesetzt gefunden. — *Stannichloroplatinat*, $SnCl_4 . PtCl_4 + 12 H_2O$, kleine glänzende hellgelbe dünne vierseitige, vielleicht etwas schiefe Tafeln. — *Zirkonoxychloroplatinat*, $ZrOCl_2 . PtCl_4 + 12 H_2O$, kleine honiggelbe schief vierseitige Tafeln. Er hat ferner auch die *Chlorplatinite* untersucht und dabei gleichfalls interessante Resultate in Hinsicht auf die Valenz der seltenen Erdmetalle erhalten. Das erforderliche Platinchlorür stellte Er durch Erhitzen von Platinchlorid in einer flachen Porcellanschale auf 300°, Entfernen von unzersetztem Platinchlorid durch Waschen mit kochendem Wasser und Lösen des Rückstandes in Salzsäure dar. Durch Sättigen mit Oxyden, Hydraten, Carbonaten oder Chloriden lassen sich dann die entsprechenden Doppelverbindungen erhalten. Eine nie fehlende geringe Beimengung von Platinchlorid ist von keiner Bedeutung, da die Chlorplatinate meistens schwerer oder leichter löslich als die entsprechenden Chlorplatinite sind. Ist reines Platinchlorür nothwendig, so kann man entweder das Platinchlorid durch Ammoniumsalz ausfällen oder das leicht krystallisirende Baryumchlorplatinit darstellen und daraus durch Zersetzung mit Schwefelsäure die reine Verbindung erhalten. Die Chlorplatinite sind meistens leicht löslich in Wasser, oft zerfließlich, krystallisiren jedoch bei großer Concentration der Lösung in schönen dunkelrothen, wohl ausgebildeten, oft großen meßbaren Krystallen, nur wenige sind wasserfrei, die meisten enthalten Krystallwasser. Wie die Chlor-

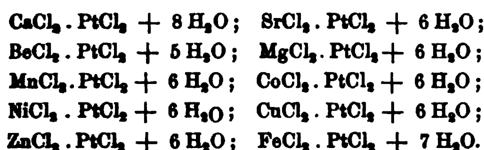
platinate lassen sich auch die Chlorplatinite als Salze einer freien Chlorosäure $PtCl_4H_2$ betrachten. Aufser Kalium-, Silber-, Ammonium-, Baryum- und Bleisalz, welche schon früher bekannt waren, hat Er noch folgende dargestellt.

I. Von einwerthigen Metallen :



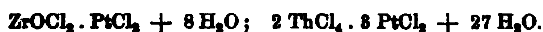
$2\,RbCl . PtCl_2$; $2\,CsCl_2 . PtCl_2$;
$2\,TlCl . PtCl_2$; $2\,NaCl . PtCl_2 + 4\,H_2O$;
$2\,LiCl . PtCl_2 + 6\,H_2O$.

II. Von zweiwerthigen Metallen :



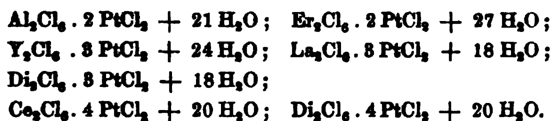
$CaCl_2 . PtCl_2 + 8\,H_2O$; $SrCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$;
$BeCl_2 . PtCl_2 + 5\,H_2O$; $MgCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$;
$MnCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$; $CoCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$;
$NiCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$; $CuCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$;
$ZnCl_2 . PtCl_2 + 6\,H_2O$; $FeCl_2 . PtCl_2 + 7\,H_2O$.

III. Von vierwerthigen Metallen :



$ZrOCl_2 . PtCl_2 + 8\,H_2O$; $2\,ThCl_4 . 3\,PtCl_2 + 27\,H_2O$.

IV. Von sechswerthigen Metallen :



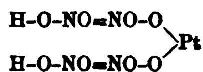
$Al_2Cl_6 . 2\,PtCl_2 + 21\,H_2O$; $Er_2Cl_6 . 2\,PtCl_2 + 27\,H_2O$;
$Y_2Cl_6 . 3\,PtCl_2 + 24\,H_2O$; $La_2Cl_6 . 3\,PtCl_2 + 18\,H_2O$;
$Di_2Cl_6 . 3\,PtCl_2 + 18\,H_2O$;
$Ce_2Cl_6 . 4\,PtCl_2 + 20\,H_2O$; $Di_2Cl_6 . 4\,PtCl_2 + 20\,H_2O$.

Hiernach geben nur die ein- und zweiwerthigen Metalle normale Salze, die Metalle höherer Valenz dagegen vorzugsweise basische, einige auch saure Verbindungen. Sie zeigen dabei keine solche Uebereinstimmung wie die Chlorplatinate, auch spricht sich die Valenz der mehrwerthigen Elemente nicht so evident aus, immerhin aber können die angeführten Verbindungen für die Frage über die Valenz der fraglichen Elemente von einigem Interesse sein. Chlorplatinite des Eisens, Chroms und Indiums darzustellen ist bis jetzt nicht möglich gewesen.

L. F. Nilson (1) hat ferner im Anschlufs an die vorhergehenden Untersuchungen über die Chlorosalze des Platins, die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1722.

zuerst von Lang (1) dargestellten *Doppelnitrite von Platinoxydul* mit anderen Metallen ausführlicher untersucht und eine ganze Reihe davon dargestellt. Gemäfs der Auffassung von Blomstrand (2) nimmt Er in den meisten derselben eine Säure von der Constitutionsformel :



an, welche er als Platonitrosylsäure bezeichnet. Ihre Salze werden Platonitrite genannt. In einigen kommen auf dieselbe Anzahl NO-Gruppen zwei Atome Platin und drei vermittelnde Sauerstoffatome, diese wird Diplatonitrosylsäure und ihre Salze werden Diplatonitrite genannt.

I. Salze mit einwerthigen Metallen :

Kaliumplatonitrit : a) $Pt(NO_2)_4K_2$ kleine glänzende farblose Prismen und b) $Pt(NO_2)_4K_2 + 2H_2O$ grofse rhombische Tafeln.

Rubidiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Rb_2$ und $Pt(NO_2)_4Rb_2 + 2H_2O$ entsprechen den Kaliumverbindungen vollkommen.

Cäsiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Cs_2$ nur wasserfrei in glänzenden farblosen Prismen.

Ammoniumplatonitrit $Pt(NO_2)_4(NH_4)_2 + 2H_2O$ glänzende farblose luftbeständige Prismen, welche beim Erhitzen mit explosiver Heftigkeit und Feuererscheinung zerlegt werden.

Thalliumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Tl_2$ kleine diamantglänzende luftbeständige, sehr schwerlösliche Prismen.

Natriumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Na_2$ lange dünne farblose Prismen.

Lithiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Li_2 + 3H_2O$ sehr schöne glänzende, wahrscheinlich rhombische Prismen, etwas zerfliefslich.

Silberplatonitrit $Pt(NO_2)_4Ag_2$ schöne, grofse, gelbe, glänzende, monokline Prismen.

Silberdiplatonitrit $Pt_2(NO_2)_4O.Ag_2$ unlösliche grüne, zu strahligen Büscheln angereihte Prismen.

II. Salze mit zweiwerthigen Metallen :

Calciumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Ca + 5H_2O$ gelbliche, vierseitige, leicht lösliche Prismen.

Strontiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Sr + 3H_2O$ schwach gelbliche, prachtvolle, fettglänzende Tafeln.

(1) Jahresber. f. 1861, 318. — (2) Jahresber. f. 1871, 347.

Baryumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Ba + 3\,H_2O$ dem Strontiumsalz ähnlich.

Bleiplatonitrit $Pt(NO_2)_4Pb + 3\,H_2O$ hellgelbe, schöne luftbeständige Prismen.

Magnesiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Mg + 5\,H_2O$ schöne glänzende lange Prismen

Manganplatonitrit $Pt(NO_2)_4Mn + 9\,H_2O$ grofse rosarothe vierseitige Prismen.

Kobaltplatonitrit $Pt(NO_2)_4Co + 8\,H_2O$ prachtvolle, rothe schief vierseitige Tafeln.

Nickelplatonitrit $Pt(NO_2)_4Ni + 8\,H_2O$ schön grüne, äufserst dünne, leicht lösliche Tafeln.

Kupferplatonitrit : a) basisches $3[Pt(NO_2)_4Cu] + CuO + 18\,H_2O$ goldgelbe, feine concentrisch angereihte Nadeln.
b) normales $Pt(NO_2)_4Cu + 3\,H_2O$ lebhaft grüne, leicht lösliche Nadeln.

Zinkplatonitrit $Pt(NO_2)_4Zn + 8\,H_2O$ farblose oder schwach gelbliche, tafelförmige Krystalle.

Cadmiumplatonitrit $Pt(NO_2)_4Cd + 3\,H_2O$ schwach gelbe, glänzende leicht lösliche Prismen.

Hydrargyroplatonitrit, basisches $Pt(NO_2)_4Hg_2 + Hg_2O + H_2O$ gelbweifser, aus zugespitzten Prismen bestehender Niederschlag.

Hydrargyriplatonitrit wurde nicht rein erhalten.

Berylliumdiplatonitrit $Pt_2(NO_2)_4O \,.\, Be + 9\,H_2O$ lebhafte rothe Krystalle, unter dem Mikroskop aus kleinen Prismen mit Doppelpyramiden bestehend.

III. Salze mit sechswerthigen Metallen $\overset{VI}{R}_2$:

Aluminiumplatonitrit $[Pt(NO_2)_4]_3Al_2 + 14\,H_2O$ grofse cubische Krystalle.

Aluminiumdiplatonitrit, basisches $[Pt_2(NO_2)_4O]_2Al_2(OH)_2 + 10\,H_2O$ orangerothe kleine Nadeln.

Chromdiplatonitrit $[Pt_2(NO_2)_4O]_2Cr_2(OH)_2 + 24\,H_2O$ rothe Krystalle.

Indiumdiplatonitrit $[Pt_2(NO_2)_4O]_2In_2(OH)_2 + 10\,H_2O$ kleine in Büschel angereihte zinnoberrothe Nadeln.

Yttriumplatonitrit : a) $[Pt(NO_2)_4]_3Y_2 + 9\,H_2O$ citronengelbe, schiefe vierseitige Prismen.
b) $[Pt(NO_2)_4]_3Y_2 + 21\,H_2O$ grofse cubische Krystalle.

Erbiumplatonitrit : a) $[Pt(NO_2)_4]_3Er_2 + 9\,H_2O$ und
b) $[Pt(NO_2)_4]_3Er_2 + 21\,H_2O$ gleichen vollkommen den Yttriumsalzen.

Cerplatonitrit $[Pt(NO_2)_4]_3Ce_2 + 18\,H_2O$ grofse gelbliche cubische oder rhomboëdrische Krystalle.

Lanthanplatonitrit $[Pt(NO_2)_4]_3La_2 + 18\,H_2O$ und

Didymplatonitrit $[Pt(NO_2)_4]_3Di_2 + 18\,H_2O$ gleichen dem Cersalz vollkommen.

G. Quesneville (1) hat die Einwirkung des Ammoniaks und der aromatischen Amine (Toluidin, Anilin) auf die von Baudrimont (2) zuerst dargestellten, von Schützenberger (3) näher untersuchten *Phosphorplatinchloride* [chlorure phosphoplatineux PCl_3PtCl_2 und chlorure phosphoplatinique $(PCl_3)_2PtCl_2$] studirt und folgende Verbindungen erhalten : Ammoniak und PCl_3PtCl_2 in Benzin gelöst mit einander zusammengebracht giebt einen weißen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $P(NH_2)_3PtN_2H_4 . 2 HCl + 3 NH_4Cl$ besitzt. Da das Chlorammonium wegen der gleichen Löslichkeit in Wasser nicht abgetrennt werden kann, so bleibt noch unentschieden, ob es nicht in innigere chemische Verbindung getreten ist. Eine entsprechende Zersetzung mit Ammoniak zeigt auch der durch Einwirkung von Alkohol aus dem Chlorür erhaltene Aether $P(OC_2H_5)_3PtCl_2$, welcher die Verbindung $P(OC_2H_5)_3PtN_2H_4.2 HCl$ giebt. Das Chlorür $(PCl_3)_2PtCl_2$ giebt mit Ammoniak die Verbindung $P_2(NH_2)_6 . PtN_2H_4 . 2 HCl + 6 NH_4Cl$, und der entsprechende Aether $P_2(OC_2H_5)_6PtCl_2$ die Verbindung $P_2(OC_2H_5)_6 . PtN_2H_4 . 2 HCl$. Etwas anders ist das Verhalten der aromatischen Amine. Es werden bei dieser Reaction in Benzol lösliche, in Wasser aber unlösliche Verbindungen erhalten, welche die Zusammensetzung



$$P(NHC_6H_5)_3PtCl_2 . NH_2C_6H_5 . HCl$$

und



$$P(NHC_7H_7)_3PtCl_2 . NH_2C_7H_7 . HCl$$

besitzen. Durch Wasser werden dieselben zersetzt, indem die Verbindungen :



$$P(NHC_6H_5)_3PtClOH \quad \text{und} \quad P(NHC_7H_7)_3PtClOH$$

entstehen. Analog ist auch die Einwirkung des Anilins und Toluidins auf die Aether des Phosphorplatinchlorürs. Es bildet sich die Verbindung $P(OC_2H_5)_3PtCl_2 . NHC_6H_5$ und durch Einwirkung von Kalihydrat daraus $P(OC_2H_5)_3Pt(OH)_2 . NHC_6H_5$.

(1) Monit. scientif. [3] 6, 659. — (2) Jahresber. f. 1861, 118; f. 1862, 54. — (3) Jahresber. f. 1870, 384.

Unter den Einwirkungsproducten des Anilins auf die Verbindung $(PCl_3)_2PtCl_2$ konnte nur der Körper $P_2O(NHC_6H_5)_4PtClOH$ rein erhalten werden. Derselbe bildet sich, wenn die alkoholische Lösung des zunächst entstehenden Products mit Wasser gefällt wird.

H. St. Claire Deville und H. Debray (1) haben die bei der *Einwirkung des Wassers auf ein Gemenge von Cyankalium und Platinschwamm* stattfindenden Wärmevorgänge näher untersucht. Wird das Gemenge in einer Röhre auf 500 bis 600° erhitzt und läfst man Wasser darauf einwirken, so wird Platincyankalium gebildet und Wasserstoff entwickelt; derselbe ist jedoch nicht rein, sondern stets von Ammoniak und Kohlenoxyd begleitet, ja wenn die Hitze die Dunkelrothgluth überschreitet, sublimirt sogar kohlens. Ammoniak. Der Hauptsache nach geht jedoch die Reaction nach der Gleichung von Statten :



$$4\,KCN + 2\,H_2O + Pt = Pt(CN)_4K_2 + 2\,KOH + H_2.$$

Einen genaueren Ausdruck dafür erhält man, wenn man die bei dieser Reaction in Spiel kommenden Wärmemengen berücksichtigt (2). Es geht daraus hervor, dafs die Bildung von Kalihydrat eine wesentliche Rolle spielt und wahrscheinlich die gröfste Menge Wärme entwickelt, dafs sie nach einem Ausdruck von Claude Bernard „die Determinante" der Reaction ist. Auch eine concentrirte Lösung von Cyankalium greift das Platin unter Wasserstoffentwickelung an, indem das Platindoppelcyanür gebildet wird. Wenn man auch hier die bei der Reaction des gelösten Cyankaliums stattfindenden Absorptionen und Entwicke-

(1) Compt. rend. 82, 241. — (2) 1 Aequivalent KCN absorbirt bei seiner Zersetzung . . . . 86·7 cal
1 Aeq. Wasserdampf braucht zu seiner Zersetzung . . . 28·8 cal

Die Menge der absorbirten Wärme ist daher . . . . . 115·5 cal
Die Menge der bei der Verbindung des Kaliums mit 1 Aeq. Sauerstoff und Wasserdampf entwickelten Wärme beträgt . . 75·5 cal
Es genügt daher, damit die entwickelte Wärme die absorbirte überschreitet, wenn bei der Bildung des Platincyankaliums 40 cal entwickelt werden.

lungen von Wärme berechnet, gelangt man zu einem ganz ähnlichen Resultat. Das in Wasser gelöste Quecksilbercyanid wird selbst beim Kochen nicht von dem Platin zersetzt; wenn man jedoch ein wenig Cyankalium hinzusetzt, so scheidet sich augenblicklich Quecksilber aus, welches sich mit dem Platin verbindet.

F. Wöhler (1) hat zur Erklärung einer schon früher von Ihm beobachteten Thatsache, dafs *Palladium* die Eigenthümlichkeit hat, in der Alkohol- und Leuchtgasflamme nach und nach mit einer dicken Lage von Kohle bedeckt zu werden, das Verhalten des Metalls gegen Aethylengas näher untersucht. Es zeigte sich dabei, dafs ein schwammförmiges Palladium, welches bei 100° die Eigenschaft besitzt, das mehrere Hundertfache seines Volumens Wasserstoffgas aufzunehmen, bei Temperaturen, welche unter der Glühhitze liegen, keine Einwirkung auf Aethylengas ausübt; erst beim Glühen wurde Kohle abgeschieden, unter Freiwerden von Wasserstoffgas, jedoch schon bei einer Temperatur, die, wie ein Gegenversuch zeigte, nicht so hoch war, um für sich das Gas zersetzen zu können. Auf Sumpfgas war Palladium ohne alle Wirkung. Aus obigem Versuch geht also hervor, dafs Palladium nicht vermag Aethylengas oder die Gase der Alkoholflamme aufzunehmen, dafs es aber die Abscheidung von Kohle aus diesen Gasen unterhalb der Zersetzungstemperatur des Aethylens bewirkt. Er hält es für möglich, dafs unter Abscheidung von Kohle vorübergehend eine Aufnahme von Wasserstoff durch das Palladium stattfinde, ein continuirlicher Bindungs- und Trennungsvorgang, wie er ähnlich für die Erklärung der auffallenden Veränderung der physikalischen Eigenschaften von Kupfer beim Glühen im Ammoniakgas angenommen wird. Er beschreibt schliefslich noch einen Apparat, um auf einfache Weise die Beladung von Palladium mit Wasserstoff zu beobachten.

(1) Ann. Chem. **184**, 128; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1713.

J. J. Coquillion (1) hat beobachtet, dafs glühendes *Palladium* in Knallgas oder ein ähnliches explosibles Gasgemenge eingeführt werden kann, ohne dafs eine Detonation erfolgt, obgleich die chemische Verbindung in den durch die Theorie angezeigten Volumverhältnissen vor sich geht.

H. St. Claire Deville und H. Debray (2) haben Ihre (3) Untersuchungen über die Platinmetalle fortgesetzt und die Eigenschaften des *Osmiums* genauer festgestellt. Um dasselbe in krystallisirter Form zu erhalten, läfst man die durch Stickstoff mitgerissenen Dämpfe der Osmiumsäure durch eine mit reiner Kohle ausgekleidete Porcellanröhre (4) hindurchstreichen. Die Osmiumsäure reducirt sich unter Bildung von Kohlensäure und das Osmium überzieht bald das Innere des Kohlencylinders und entzieht die Kohle der unmittelbaren Wirkung auf die Osmiumsäure. Ein Theil derselben dringt jedoch durch die Osmiumschicht hindurch und bildet hier Kohlenoxyd, welches an einer entfernteren Stelle der Osmiumsäure begegnet, diese zu Metall reducirend. Es entsteht so eine Röhre von Osmium, welches die gröfste Aehnlichkeit besitzt mit der Röhre von Zinkoxyd, die sich beim Ausströmen und Verbrennen von Zinkdämpfen aus einer runden Oeffnung bildet. Man erhält bei diesem Verfahren sehr häufig eine in kupferrothen Schüppchen krystallisirende Substanz, welche aus einem an der Luft unveränderlichen *Osmiumsesquioxyd* Os_2O_3 besteht. Amorphes pulverförmiges Osmium läfst sich leicht erhalten, wenn man gleichzeitig die Dämpfe von Osmiumsäure und kohlensäurehaltiges Kohlenoxydgas durch eine glühende Porcellanröhre hindurchstreichen läfst. Um daraus krystallisirtes Osmium zu erhalten schmilzt man es mit dem drei- bis vierfachen Gewicht reinen Zinns im Kohlentiegel zusammen, löst das überschüssige Zinn in Salzsäure und erhitzt schliefslich die zurückbleibenden Krystalle in einem Strom Salzsäuregas. Das reine Osmium ist

(1) Compt. rend. 82, 709. — (2) Compt. rend. 82, 1076. — (3) Jahresber. f. 1875, 231. — (4) Man erhält eine solche leicht, wenn man Benzoldämpfe durch das glühende Rohr hindurchleitet.

schön blau, ein von grau bis violett schillerndes Metall, das in feinen trichterförmigen Formen krystallisirt, welche aus Würfeln oder diesem sehr nahe kommenden Rhomboëdern gebildet sind; es ist härter als Glas und ritzt dieses leicht; es hat das gröſste bis jetzt bekannte specifische Gewicht, nämlich 22·477 (ohne Correction).

In einer zweiten Mittheilung besprechen Sie (1) die physikalischen und chemischen Eigenschaften des *Rutheniums.* Da es eine flüchtige Säure, die Ueberrutheniumsäure liefert, so ist es leicht im Zustand absoluter Reinheit zu erhalten. Man schmilzt das durch Erhitzen im Sauerstoffstrom von jeder Spur Osmium befreite Ruthenium mit Salpeter und Kali zusammen und destillirt die orangegelbe Lösung von rutheniumsaurem Salz, nachdem man sie mit Chlorgas gesättigt hat, im Chlorstrom auf dem Wasserbade, wobei die flüchtige Ueberrutheniumsäure in goldgelben Kügelchen oder Krystallen erhalten wird. Die Lösung der Ueberrutheniumsäure in Kalihydrat mit Alkohol behandelt giebt Rutheniumoxyd, welches durch Leuchtgas bei höherer Temperatur reducirt werden kann. Um das Metall in krystallisirter Form zu erhalten, schmilzt man es im Kohlentiegel mit dem fünf- bis sechsfachen seines Gewichts reinen Zinns zusammen, behandelt die Legirung zuerst mit kochender Salzsäure, wobei eine krystallisirte Verbindung des Rutheniums mit Zinn zu gleichen Aequivalenten zurückbleibt, die im Kohlenschiffchen im Chlorwasserstoffstrom erhitzt reines Ruthenium in krystallisirter Form zurückläſst. Das spec. Gewicht desselben ist gleich 12·261 bei 0°. Sie beschreiben ferner eine neue Säure des Rutheniums, welche bei der Behandlung der orangegelben Lösung des ruthensauren Alkali's mit Chlor sich bildet. Wird diese Lösung mit Chlor gesättigt, so tritt bald ein Moment ein, wo die Flüssigkeit sich tief grün färbt und sich mit kleinen schwarzen Kryställchen anfüllt. Durch Abgieſsen kann man dieselben isoliren, durch rasches Abwaschen von der Mutterlauge

(1) Compt. rend. **82**, 926.

und dem Chlorkalium reinigen und auf unglasirtem Porcellan über Kalkhydrat trocknen. Sie bilden orthorhombische Oktaëder von sehr glänzenden Flächen und sind isomorph mit dem Kaliumpermanganat. Ihre Lösung ist schwarzgrün gefärbt und zersetzt sich sehr rasch in Rutheniumoxyd und orangegelbes Kaliumrutheniat. Das neue Salz hat die Zusammensetzung RuO_4K. Im Wasserstoffstrom im Platinschiffchen erhitzt entwickelt es unter Feuererscheinung viel Wasser, ersetzt man den Wasserstoff durch Kohlensäure, so wird eine neue Menge Wasser entwickelt und es bleibt metallisches Ruthenium- und Kaliumcarbonat zurück. Chlor zersetzt dasselbe unter Entwickelung von flüchtiger Ueberrutheniumsäure. Es sind daher jetzt drei Säuren des Rutheniums bekannt. Rutheniumsäure RuO_3, orangegelbe Salze bildend, die neue Heptarutheniumsäure Ru_2O_7 und Ueberrutheniumsäure RuO_4, welche letztere sich nicht mit Kali zu verbinden vermag und durch ihre Flüchtigkeit, sowie durch die Eigenschaft charakterisirt ist, bei 108° unter Explosion sich zu zersetzen.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Harnitz-Harnitzky (1) giebt in einer Notiz an, daſs durch Einwirkung von in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gelöstem *Kohlenoxyd auf organische Verbindungen* (Anilin, Toluidin, Acetylen) krystallinische kupferhaltige Substanzen entstehen.

C. W. Löſsner (2) hat das Verhalten von fünffach *Chlorantimon gegen organische Verbindungen* untersucht. I. *Chloroform* mit Chlorantimon (gleiche Mol.) am Rückfluſskühler behandelt oder im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt verwandelt sich in *Vierfach Chlorkohlenstoff* (CCl_4) neben Bildung von Antimontrichlorid und Salzsäure. II. *Bromäthyl* wird durch Antimonpentachlorid in *Chloräthyl* umgesetzt. III. *Aethylenbromür* geht dadurch bei gewöhnlicher Temperatur in *Aethylenchlorobromid* (C_2H_4ClBr) über; verwendet man indeſs einen Ueberschuſs des Chlorids (2 Mol. auf 1 Mol. Bromür), so bildet sich Aethylenchlorür ($C_2H_4Cl_2$). IV. *Essigsäure* liefert *Monochloressigsäure*, welche am besten aus dem Reactionsproduct mittelst Hinzu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1606 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 529 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] 13, 418.

fügen von Alkohol in Form von Monochloressigsäureäther gewonnen werden kann. V. *Bernsteinsäure* giebt wie Milchsäure, Weinsäure oder Glycerin weder ein Chlorsubstitutionsproduct noch ein einfaches Darivat. VI. *Benzol* wird in *Monochlorbenzol* und VII. *Benzoësäure* in *Monochlorbenzoësäure* verwandelt. VIII. *Phenol* wird völlig zerstört. IX. Auf die isomeren *Oxybenzoësäuren* endlich wirkt das Antimonpentachlorid zum Theil wie auf Benzoësäure Chlor substituirend ein; es entstehen dadurch *Mono-* und *Dichlorsalicylsäure* (nebeneinander), *Mono-* und *Dichlorparaoxybenzoësäure* (den verwendeten Mengen von Antimonchlorid proportional; die erhaltene Monochlorparaoxybenzoësäure schmolz bei 169 bis 170°) (1). Die *Oxybenzoësäure* verhält sich diesbezüglich anders wie ihre Isomeren, indem sie sich mit Chlorantimon nur in schmierige, harzige Producte verwandelt. Löfsner macht zum Schlufs darauf aufmerksam, dafs die Wirkung des Antimonpentachlorid's gegen organische Verbindungen wesentlich von derjenigen des Phosphorpentachlorid's abweicht und der Einwirkung des freien Chlor's an die Seite zu stellen ist.

Berthelot (2) hat das Verhalten einiger *organischen Substanzen* unter dem Einflusse des elektrischen Stromes *gegen Wasserstoff und freien Stickstoff* untersucht. I. Wasserstoff. *Benzol* absorbirt das 250fache seines Volums an Wasserstoff und bildet damit ein Condensationsproduct der Formel $n(C_6H_{18})$. Dasselbe besteht aus einer amorphen harzigen Masse, welche sich beim Erhitzen zersetzt. *Terpentinöl* giebt mit Wasserstoff gleichfalls ein harziges Condensationsproduct. *Acetylen* condensirt sich zu dem von Thénard (3) beschriebenen festen sowie flüssigen Product, welches erstere sich in einer Atmosphäre von Stickstoff beim Erhitzen plötzlich zersetzt unter Bildung von etwas *Styrol* und eines aus Aethylen, *Crotonylen*, Aethan und Wasserstoff bestehenden Gases. *Kohlenoxyd* bildet mit Wasserstoff ein Con-

(1) Peltzer, Jahresber. f. 1868, 556. — (2) Compt. rend. **82**, 1283 und 1357; **83**, 677 und 938; Bull. soc. chim. [2] **26**, 58 und 98. — (3) Jahresber. f. 1874, 319.

densationsproduct von der Zusammensetzung n($C_4H_6O_3$) (1) unter Bildung von etwas Aethan. — II. Stickstoff. *Filtrirpapier* oder *Cellulose* absorbirt eine grofse Quantität von Stickstoff, wenn es unter dem Einflufs des elektrischen Stromes mit diesem zusammengebracht wird. Verwendet man Luft an Stelle von Stickstoff, so wird von dem letzteren 2·9 Proc. und von Sauerstoff 7 Proc. aufgenommen. Dabei bildet sich weder Ammoniak noch eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, sondern es scheinen Stickstoff und Sauertoff als solche mit der Cellulose in Verbindung zu treten. *Benzol* absorbirt unter denselben Umständen wie das Filtrirpapier eine ziemliche Menge von Stickstoff (1 g Benzol 4 bis 5 cbcm Stickstoff). Man operirt zweckmäfsig mit dampfförmigem Benzol oder mit sehr dünnen Schichten des letzteren und erhält sodann ein Condensationsproduct von harziger Beschaffenheit, das sich unter Ammoniakentwickelung zersetzt. *Terpentinöl* giebt ein harziges, *Sumpfgas* ein festes, *Acetylen* ein stickstofffreies Condensationsproduct, das von Thénard (siehe oben) bereits erhalten wurde. — Da es den oben beschriebenen Versuchen zufolge feststeht, dafs Stickstoff und Sauerstoff unter dem Einflusse der Elektricität direct mit Kohlehydraten und anderen organischen Körpern in Verbindung zu treten vermögen, so hat Berthelot Versuche angestellt, zu beweisen, dafs thatsächlich diese Processe in der Natur stattfinden innerhalb der atmosphärischen Elektricität. Zu dem Ende bediente Er sich zweier zugeschmolzener Röhren, die ineinander geschachtelt waren und von denen die innere sowohl wie die äufsere mit einem durch atmosphärische Elektricität geladenen Conductor, die äufsere aufserdem mit dem Boden in Verbindung stand. Zwischen den Röhren lag in Luft eingehüllt die Substanz, die entweder aus feuchten Papierstreifen oder Dextrin bestand. Nach Beendigung des Versuches, welcher über drei Sommermonate dauerte, hatte sich aus dem organischen Körper ein Amidoderivat gebildet, das durch kaustischen Kalk beim Er-

(1) Brodie, Jahresber. f. 1873, 525.

hitzen Ammoniak entwickelte und von dem ein Theil löslich (in Wasser?), ein anderer unlöslich war.

O. Damoiseau (1) berichtet über eine neue *Methode der Substitution von Chlor und Brom* in organischen Verbindungen, welche sich von der bisher üblichen dadurch unterscheidet, dafs man die der Reaction zu unterwerfenden Körper vorher mit ausgeglühter pulverförmiger Blutkohle mischt und nun wie üblich verfährt. Aus Chloräthyl wurde auf diese Weise der dreifache *Chlorkohlenstoff* (C_2Cl_6), aus Bromäthyl der entsprechende *Körper* (C_2Br_6), sowie aus Chlormethyl und Brommethyl resp. *Chloroform* and *Bromoform* mit Leichtigkeit erhalten. Gegen vorstehende Mittheilung macht Melsens (2) Prioritätsansprüche geltend.

Cyanverbindungen.

W. Skey (3) hat Betrachtungen angestellt über die chemische *Natur des Cyans und seiner Verbindungen*, woraus erhellt, dafs nach Seiner Ansicht das Cyan nicht unter die Halogene, sondern unter die Oxygene und besonders als dem Schwefel am meisten verwandt neben diesem zu gruppiren sei. — Demgegenüber führt L. Lopton (4) aus, dafs eine solche Gruppirung unseren heutigen chemischen Grundsätzen und Erfahrungen allgemein zuwider sei.

W. R. H. (5) fand, dafs mit trockenem *Cyan* gesättigter Alkohol ans Licht gestellt sich färbte, dafs hingegen bei Anwendung von Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Glycerin, Schwefelkohlenstoff oder Benzol mit Cyan diese Erscheinung nicht eintritt.

J. de Girard (6) beobachtete eine *Zersetzung der wasser-*

(1) Compt. rend. 83, 60. — (2) Daselbst, 145. — (3) Chem. News 33, 141. — (4) Daselbst, 228 und 234. — (5) Chem. News 34, 67. — (6) Compt. rend. 83, 344.

freien Blausäure durch alkalisches Chlorcalcium beim Aufbewahren. Wird Blausäure in einem verschlossenen Rohr während vier bis fünf Stunden auf 100° erwärmt, so verwandelt sie sich in eine schwarze compacte Masse von der procentischen Zusammensetzung der Säure. Beim Erhitzen giebt diese Masse Cyanammonium und Cyan ab unter Zurücklassung einer festen, wenig verbrennlichen Kohle. — Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Aether oder Alkohol.

E. Erlenmeyer (1) giebt an, dafs man durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben *Blutlaugensalz* mit Natrium nach folgender Gleichung leicht reines Cyanalkalimetall erhalte:
$2(CN)_6FeK_4 + Na_4 = 8\,CNK + 4\,CNNa + Fe_2$.

L. Naudin und F. de Montholon (2) haben constatirt, dafs *Cyanmetalle* (Cyankalium, Cyanzink) durch einen Strom eines indifferenten Gases, als Kohlensäure, Luft oder Wasserstoff in wässeriger Lösung unter Entbindung von Blausäure zersetzt werden. — Auch *ameisens. Kalium* wird durch dieselben Mittel bei einer Temperatur von 80 bis 90° in wässeriger Lösung unter Abgabe von Ameisensäure zersetzt.

A. Fleischer (3) veröffentlicht eine Untersuchung über die *Constitution der Cyansäure.* Zu dem Ende behandelte Er oxysulfocarbamins. Ammon ($NH_2CO\,.\,SNH_4$) mit Quecksilberoxyd und untersuchte das darnach resultirende schwefelfreie Filtrat auf Harnstoff. Wird nämlich die Constitution des oxysulfocarbamins. Ammons durch die Formel $NH_2\text{-}CO\text{-}S\text{-}H_4N$ ausgedrückt, so wird durch Entschwefelung dieses Körpers Harnstoff, als Zwischenproduct aber cyans. Ammon und zwar in dem Falle entstehen müssen, in welchem der zugleich aus dem Molekül austretende Wasserstoff von dem Ammoniakreste NH_2 stammt $\left(CO\left\langle{NH_2 \atop SNH_4}\right. = O{=}C{=}N\text{-}NH_4 + H_2S\right)$. Letzteres würde aber zugleich beweisen, dafs der Cyansäure die Constitution $O{=}C{=}N\text{-}H$ und nicht $N{\equiv}C\text{-}OH$ zukomme. Der Versuch lehrte in der That,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1840. — (2) Compt. rend. **82**, 345; Bull. soc. chim. [2] **26**, 122. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 436.

dafs bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf oxysulfocarbamins. Ammon bei *niederer* Temperatur neben Quecksilbersulfid *cyans. Ammon* entsteht, welches durch doppelte Umsetzung in ein entsprechendes Silber- sowie Bleisalz verwandelt werden kann. — Gegen diese Erklärung vorstehender Thatsachen bemerkt Claus (1), dafs die Constitution des oxysulfocarbamins. Ammons nach der Auffassung Fleischer's noch nicht gesichert erscheine und man ebensowohl für dasselbe die Constitution entsprechend der Formel $NH_2 . CS . ONH_4$ annehmen könne, demzufolge die weiteren Schlüsse Fleischer's nicht zutreffend seien. — Demgegenüber führt der Letztere (2) einen Versuch an, wonach der von Salomon (3) erhaltene Aether $\left(CO\langle^{NH_2}_{SC_2H_5}\right)$ aus dem oxysulfocarbamins. Ammon durch Erhitzen mit Bromäthyl auf dem Wasserbade in verschlossenen Flaschen entsteht, während im Sinne Claus' auf diese Weise Xanthogenamid $\left(CS\langle^{NH_2}_{OC_2H_5}\right)$ sich hätte bilden müssen. Auch weist Derselbe (Fleischer) auf den leichten Zerfall des oxysulfocarbamins. Ammons (durch feuchte Luft) in Ammoniumsulfhydrat und Ammoniak hin, welches Verhalten sich ebenfalls leichter durch die Annahme der Formel $NH_2 . CO . SNH_4$ als derjenigen $NH_2 . CS . ONH_4$ erklären lasse. Es entspinnt sich darauf eine Discussion zwischen Claus und Fleischer (4), welche zu besprechen wir füglich übergehen können. — Auch Nencki (5) entscheidet sich bezüglich der Constitution der Cyansäure für die Formel O=C=NH, sowie W. Michler (6), welcher durch trockene Destillation des von Ihm beschriebenen *Diphenylharnstoffs* (7) [$NH_2 . CO . N(C_6H_5)_2$] *Cyansäure* neben *Diphenylamin* erhielt.

E. W. Davy (8) hat ein *Eisensalz der Fulminursäure* studirt. Wenn man auf fulminurs. Quecksilber, das in Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 721. — (2) Daselbst, 988. — (3) Jahresber. f. 1873, 531. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1165 u. 1459. — (5) Daselbst, 244, 1008, 1552; siehe auch diesen Bericht : Guanamine. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 715. — (7) Siehe diesen Bericht : Harnstoffe. — (8) Chem. News 33, 47; Am. Chemist 6, 307.

suspendirt ist, metallisches Eisen einwirken läfst, so bildet sich ein Eisensalz unter Abscheidung von Quecksilber, welches mit purpurner Farbe in Lösung bleibt. Wird aus dieser Lösung das Eisen zum Theil durch Alkalien gefällt, so hinterbleibt eine Flüssigkeit, welche sich nach Hinzufügung von verdünnten Säuren prächtig roth färbt. Die gleiche Färbung wird nun auch beobachtet, wenn eine Lösung von Ferrocyankalium mit in Wasser suspendirtem fulminurs. Quecksilber zusammengebracht und die entstandene Flüssigkeit erhitzt oder mit verdünnten Säuren versetzt wird. Darnach scheint es, als ob in beiden Fällen anfangs ein *Kaliumsalz* der Formel $FeK_2(C_3N_3O_3)_2$ entstehe, das durch die Einwirkung einer Säure ein *saures Eisensalz* [$FeH_2(C_3N_3O_3)_2$] bilde. Weder das erstere noch das letztere Salz ist im trockenen Zustande beständig.

L. Barth (1) erhielt *Tetramethylammoniumferrocyanür* durch sorgfältige Neutralisation von Tetramethylammoniumhydroxyd und Ferrocyanwasserstoff in wässeriger Lösung und Verdunsten der erhaltenen Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure. Es kann aus wenig Wasser umkrystallisirt werden und bildet sodann gelbe mikroskopische Tafeln, die im lufttrockenen Zustande 13 Mol. Krystallwasser enthalten = $Fe(CN)_2$, 4 [$(CH_3)_4NCN$] + 13 H_2O. Ueber Chlorcalcium getrocknet enthält das Salz 5 Mol., über Schwefelsäure ca. $4^1/_2$ Mol., auf dem Wasserbade 3 Mol. und endlich bei 140° getrocknet noch 2 Mol. Krystallwasser. Auch erhält man manchmal aus Mutterlaugen ein mit 10 Mol. Wasser anschiefsendes Salz.

Nach A. Terreil (2) besteht die schwarze Masse, welche man beim Schmelzen des *Kaliumeisencyanürs* erhält, nicht, wie man anzunehmen pflegt, aus einer Verbindung von Eisen und Kohle nach der Formel FeC, sondern sie ist ein Gemisch von metallischem Eisen (32·05 Proc.), magnetischem Eisenoxyd (27·56 Proc.) und Kohle (27·47 Proc.) nebst geringen Mengen von

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 1875, **72**, 424. — (2) Compt. rend. **82**, 455; Bull. soc. chim. [2] **25**, 254.

Kalium, Cyan, Stickstoff und mit Eisen verbundenem Kohlenstoff (1·17 Proc.). Das metallische Eisen wurde durch die Menge Kupfer bestimmt, welche die Masse aus einer Kupfersulfatlösung ausfällte, der unverbundene Kohlenstoff durch Glühen des in Säuren unlöslichen Rückstands und der gebundene Kohlenstoff, welcher als Kohlenwasserstoff bei der Behandlung der Masse mit Säuren entweicht, aus dem Verlust.

Die von A. Atterberg (1) beschriebenen *Ferrocyanverbindungen* sind auch anderweitig im Druck erschienen (2). Derselbe (3) kritisirt einige von Wyrouboff (4) dargestellte Ferrocyanverbindungen, wobei Er angiebt, dafs die Analyse des *Molybdänferrocyanürs* nur mittelst Schmelzen mit Alkalicarbonat und nicht nach Wyrouboff mittelst Ammoniak (behufs Trennung des Eisens vom Molybdän) ausgeführt werden könne und auch erwähnt, dafs die Vanadinsäure durch Ferrocyankalium in Vanadindioxyd verwandelt werde.

Wyrouboff (5) hat eine ganze Reihe neuer *Ferrocyanverbindungen* dargestellt, allgemein durch Fällen einer Lösung des Kaliumeisencyanürs mittelst einer solchen der betreffenden löslichen Metallsalze. — *Aluminiumferrocyanür* [$3(CN)_6Fe, Al_4, 17H_2O$] hat eine bläulich weifse Farbe und ist in Wasser etwas löslich. — *Silberferrocyanür* [$(CN)_6FeAg_4, H_2O$] ist ein weifses, an der Luft leicht zersetzliches Salz, das durch Behandlung mit Ammoniak in die *Verbindung* $(CN)_6FeAg_4, (NH_4)_2O$ übergeht. — *Wismuthferrocyanür* (6) [$(CN)_6FeBiK, 4H_2O$ und $(CN)_6FeBi_2, 5H_2O$] bildet sich, das erstere Salz bei Anwendung von Ferrocyankalium, das letztere bei Anwendung von Ferrocyanwasserstoffsäure. — *Cadmiumferrocyanür* [$4(CN)_6Fe, Cd_5, K_5, 11H_2O$] hat eine blafsgelbe Farbe und liefert mit Ammoniak behandelt rothe in letzterem lösliche Krystalle von der Formel $2(CN)_6Fe, Cd_2, 2(NH_4)_2O$. — *Cerferrocyanür* tritt in den Verbindungen

(1) Jahresber. f. 1875, 235. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 855 (Corresp.); Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Academiens Förhandlingar 1875, Nr. 7. Stockholm. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1475. — (4) Siehe unten. — (5) Ann. chim. phys. [5] 8, 444. — (6) Jahresber. f. 1875, 236.

$(CN)_6FeCeK, 4H_2O$ und $3(CN)_6Fe, Ce_4, 30H_2O$ auf, welche beide eine weiſse Farbe besitzen und von denen die erstere mittelst Ferrocyankalium, die andere mittelst Ferrocyanwasserstoff dargestellt wird. — *Kobaltferrocyanür* existirt in den Salzen $(CN)_6FeCo_2$, $(CN)_6FeK_4$ (dunkelviolett), $2[(CN)_6FeCo_2]$, $(CN)_6FeCoK$, $(CN)_6FeK_4, 14H_2O$ (blaſsroth), $(CN)_6FeCo_2, 7H_2O$ (smaragdgrün) und $2[(CN)_6FeCo_2]$, $2[(CN)_6Fe]Co_3$ (graugrün). Von diesen entsteht das erste Salz mittelst Ferrocyankalium; das zweite ebenso bei Anwendung eines Ueberschusses des letzteren; das dritte wie das vierte mittelst Ferrocyanwasserstoff, das vierte durch einen Ueberschuſs des letzteren. — *Kupferferrocyanür* (1) kommt vor als $(CN)_6FeCu_2, 10H_2O$ (Hattchett's Braun), $(CN)_6FeCu_2K_2$, $(CN)_6FeK_4, 12H_2O$ (dunkelbraun) und $(CN)_6FeCuK, H_2O$ (rothbraun); auſserdem findet sich in den Mutterlaugen bei der Bereitung des ersteren noch ein Salz der Formel $(CN)_6FeCu_3K_3, 6H_2O$. — *Didymferrocyanür* $[(CN)_6FeDiK, 2H_2O]$ wurde von Clève (2) als mit 4 Mol. Wasser krystallisirend beschrieben. — *Zinnferrocyanür*. Das Salz $2[(CN)_6Fe]Sn_4$, $18^1/_2 H_2O$ (dunkelgrau) bildet sich aus gelbem Blutlaugensalz und Zinnchlorür, das Salz $(CN)_6Fe, Sn_2, 4H_2O$ (weiſs) bei Anwendung von Zinnchlorid und das Salz $4[(CN)_6Fe]Sn_3$, $25H_2O$ (bläulich weiſs) aus rothem Blutlaugensalz und Zinnchlorid. — Wyrouboff ergeht sich sodann in Betrachtungen über die *Constitution* der verschiedenen *Eisenferrocyanüre* (Berlinerblau), aus welchen hervorzuheben ist, daſs Er das *lösliche Berlinerblau* betrachtet als eine Verbindung von Eisenferricyanür und Kaliumferricyanür $[3Fe(CN)_2, 2Fe(CN)_3 + 2K_3Fe(CN)_6]$ (3). Auſserdem beschreibt er zwei ammoniakhaltige Verbindungen, von denen die eine $[(CN)_6Fe_2(NH_4)_2]$ sich durch Einwirkung von Chlorammonium auf Ferrocyankalium darstellen läſst und als ein hellblaues durch Schmelzen mit Potasche nicht zu veränderndes blaues Pulver erscheint, das zweite

(1) Bolley, Jahresber. f. 1858, 234; Schulz, Jahresber. f. 1856, 436; Wonfor, Jahresber. f. 1862, 233. — (2) Jahresber. f. 1874, 259. — (3) Siehe diesen Bericht S. 315.

[$6(CN)_6Fe_2NH_4$, $9H_2O$] dem löslichen Berlinerblau correspondirt, welches man analog diesem erhält, wenn man statt des Ferrocyankalium's das Ferrocyanammonium anwendet. Für das *Berlinerblau* stellt Er die Formel $3Fe(CN)_2$, $4Fe(CN)_3 + 8H_2O$ auf. — *Lanthanferrocyanür* [$(CN)_6FeLaK$, $4H_2O$] wird wie das Cersalz bereitet. — *Magnesiumferrocyanür* [$5(CN)_6FeMn_2$, $4(CN)_6FeK_4$, $4H_2O$ und $(CN)_6FeMn_2$, $7H_2O$]. Von diesen Salzen ist das erstere blaſsrosa, das zweite hellbraun. — *Molybdänferrocyanür* erscheint in den Modificationen (1) : $(CN)_6FeMo_8$, $(CN)_6FeK_4$, $40H_2O$ (tief dunkelbraun), $(CN)_6FeMo_4$, $20H_2O$ (mehr hellbraun), $(CN)_6FeMo_2$, $8H_2O$ (gelbbraun) und $(CN)_6FeMo_2$, $14H_2O$ (hellbraun). Die erste Verbindung entsteht aus gelbem Blutlaugensalz und saurem molybdäns. Ammon, die zweite aus gelbem Blutlaugensalz und Molybdänchlorür oder im Molybdänoxydsalz, die dritte aus Ferrocyanwasserstoff und molybdäns. Ammoniak und die vierte wie die dritte, mit dem Unterschiede, daſs man einen Ueberschuſs von Ferrocyanwasserstoff anzuwenden hat. Von diesen Salzen ist nur das vierte leicht in Wasser löslich und wird aus der wässerigen Lösung deshalb zweckmäſsig durch Alkohol gefällt. Mit Ausnahme des dritten sind die übrigen an der Luft wenig beständig. Sie lösen sich sämmtlich in Ammoniak und werden daraus durch Säuren wieder gefällt; aus dem dritten Salz wird auf diese Weise das vierte erhalten. Die Bestimmung des Eisens sowie des Molybdäns in den Molybdänferrocyanüren ist schwierig; man behandelt dazu entweder die mittelst Salpetersäure oxydirten Verbindungen mit Ammoniak, wodurch das Eisen abgeschieden wird, oder bestimmt das Molybdän volumetrisch bei Gegenwart des Eisens nach der Pisani'schen Methode (Reduction mit Zink und Chlorwasserstoff und Bestimmung durch Uebermangansäure), wobei zuerst das Molybdän und dann das Eisen oxydirt wird (diese Titrirung kann natürlich nicht exact sein. *F.*). — *Nickelferrocyanür* besteht in den Salzen $(CN)_6FeNi_2$, $(CN)_6FeK_4$, $6H_2O$ (hellrosa,

(1) Jahresber. f. 1875, 236.

aus gelbem Blutlaugensalz und Nickellösung), $3(CN)_6Fe, Ni_4K_4, (CN)_6FeK_4, 13H_2O$ (hellgrün, wie das erstere mit einem Ueberschufs von gelbem Blutlaugensalz bereitet), $(CN)_6FeNi_2$, $14H_2O$ oder $11H_2O$ (mittelst Ferrocyanwasserstoff, in der Kälte mit $14H_2O$, in der Siedehitze mit $11H_2O$ sich verbindend; dunkelbraun oder graugrünlich) und $2(CN)_6FeNi_2, 2(CN)_6Fe, Ni_3, 47H_2O$, (schmutzig grün, mittelst Ueberschufs von Ferrocyanwasserstoff erhalten). — *Niobferrocyanür* (1) als $2(CN)_6Fe, Nb_{16}K, 67H_2O$ und $(CN)_6FeNb_{12}K_2, 39H_2O$ (aus niobs. Kalium, gelbem Blutlaugensalz mittelst späterer Hinzufügung von Salzsäure; das erstere unter Anwendung eines grofsen Ueberschusses von Blutlaugensalz). — *Titanferrocyanür* (2), $2(CN)_6Fe, Ti_8K_8, 11H_2O$; $11(CN)_6FeTi_2; (CN)_6FeK_4, 43H_2O$ und $2(CN)_6Fe, Ti_7, 25H_2O$. Diese Salze werden bereitet durch gelbes Blutlaugensalz und Titanoxychlorid, das erstere mit überschüssigem Blutlaugensalz, das zweite mit einem Ueberschufs, das dritte mit einem grofsen Ueberschufs von Titanoxychlorid. Es sind sämmtlich braune Niederschläge. — *Wolframferrocyanür* $(CN)_6FeW_5K_2, 20H_2O$ und $(CN)_6FeW_2K, 7H_2O$ sind rothbraune Niederschläge, von denen der erstere mittelst eines Ueberschusses von gelbem Blutlaugensalz, der zweite eines solchen von wolframs. Ammoniak dargestellt wird. — *Uranferrocyanür* (3) $3(CN)_6FeU_2, (CN)_6FeK_4, 12H_2O$ und $(CN)_6FeU, 10H_2O$. Erstere Verbindung entsteht mittelst eines Ueberschusses von salpeters. Uran, letztere von grünem Uransalz (schwefels. Uranoxydul? *F.*) aus gelbem Blutlaugensalz. Beide Körper sind von brauner Farbe. — *Vanadiumferrocyanür* (4), $6(CN)_6Fe, VK_{18}$, ist hellgrün und in Wasser wenig löslich. — *Yttriumferrocyanür* (5), $(CN)_6FeYK, 2H_2O$, erscheint in Form eines weifsen Pulvers. — *Zinkferrocyanür* $3(CN)_6FeZn_2, (CN)_6FeK_4, 12H_2O$ und $(CN)_6FeZn_2, 4H_2O$ bestehen in weifsen Niederschlägen, von denen der erstere mittelst Blutlaugensalz, der zweite mittelst Ferrocyanwasserstoff und

(1) Jahresber. f. 1875, 235. — (2) Daselbst, 236. — (3) Jahresber. f. 1875, 235. — (4) Daselbst. — (5) Clève und Hoeglund, Jahresber. f. 1873, 268.

einem Zinksalz erhalten wird. Man kennt endlich noch einen Körper der Formel $(CN)_6FeZn_2, 6H_2O$, den man aus *Zinkferricyanür* $[2(CN)_6Fe, Zn_3]$ und Ammoniak darstellt.

Zd. H. Skraup (1) hat Seine Versuche über das *lösliche Berlinerblau* (2) ausführlicher mitgetheilt. Man erhält dasselbe einerseits aus Eisenchlorid und Ferrocyankalium, wenn man Lösungen desselben in den molekularen Verhältnissen von $2[Fe(CN)_6K_4]$ zu Fe_2Cl_6 rasch und derartig mischt, dafs in keinem Augenblicke der Operation ein Ueberschufs des einen oder des anderen Salzes vorhanden ist. Diefs wird durch titrirte Lösungen bewirkt, die auf gleiches Volum gebracht und gleichzeitig in ein drittes Gefäfs unter Umrühren geschüttet werden. Zur Reinigung wird der entstandene Niederschlag gesammelt, auf dem Filter mit etwas Wasser gewaschen, darauf wiederholt in Wasser gelöst und mit Chlorkalium daraus niedergeschlagen. Nachdem darauf des letztere durch etwas Wasser entfernt, wird das Blau im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe besitzt die Zusammensetzung $Fe_2(CN)_{12}\overset{VI}{Fe_2}K_2 + 3^1/_2 H_2O$, ist in kaltem Wasser völlig zu einer reinblauen Flüssigkeit löslich, wird aber durch Kochen mit demselben unter Abscheidung eines schmutziggelben Niederschlags zersetzt. Die blaue Lösung giebt mit verschiedenen Körpern einen blauen Niederschlag (Jod-Jodkaliumlösung, Mineralsäuren und Salze von Blei, Kupfer, Quecksilber, Kobalt, Nickel, Eisenoxyd, -oxydul, Calcium, Baryum). — Aus Ferricyankalium wird das lösliche Berlinerblau andererseits auf die Weise bereitet, dafs man das erstere (80 g) in Wasser löst und eine neutrale oxydfreie Eisenvitriollösung, die ca. 3 g Eisen enthält, damit vermischt. Den entstandenen blauen Niederschlag wäscht man anfangs durch Decantirung mit chlorkaliumhaltigem luftfreiem, später auf dem Filter mit reinem Wasser aus. Die Zusammensetzung des so erhaltenen Körpers ist die gleiche wie für den oben beschriebenen. Behandelt man das

(1) Wien. Acad. Ber. 74 (2. Abth.), Juniheft. — (2) Jahresber. f. 1875, 236.

nach beiden Methoden dargestellte lösliche Berlinerblau mit schwefels. Eisenoxydul, so entsteht *Turnbull's Blau* von der Zusammensetzung $Fe_5(CN)_{12}$; ersetzt man indefs das Eisenoxydulsalz durch Oxydsalz, so entsteht die Verbindung $Fe_7(CN)_{18}$ + 15 H_2O. Letztere Thatsache erklärt, warum die im Handel vorkommenden Berlinerblaue zum Theil Turnbull's Blau [$Fe_5(CN)_{12}$], zum Theil aber von der Zusammensetzung $Fe_7(CN)_{18}$ sind. Je nachdem nämlich bei der Einwirkung von Blutlaugensalz, Eisenvitriol und Sauerstoff auf einander, der letztere im Ueberschufs vorhanden ist oder nicht, wird das Salz mit höherem oder niederem Eisengehalt gebildet. — Nach Versuchen von Skraup steht es fest, dafs sowohl Ferrosalz reducirend auf *Ferricyankalium*, als auch Ferrisalz oxydirend auf *Ferrocyankalium* wirken kann. Neutrales Eisenhydroxyd wird durch Ferrocyankalium zu Eisenoxydoxydul reducirt und neutrales Eisenhydroxydul durch Ferricyankalium zu Eisenhydroxyd oxydirt, woraus erhellt, dafs man keinen Grund hat anzunehmen, es enthalte das Berlinerblau die Eisenatome im anderen Zustande als das Turnbull's Blau, zumal das letztere, wie die obigen Untersuchungen beweisen, sowohl aus Ferro- als auch Ferriverbindungen entsteht.

C. Fronmüller (1) theilt Weiteres (2) über die *Cyanverbindungen* des *Thalliums* mit. — *Thalliumsilbercyanür* [Tl(CN), Ag(CN)] wird aus Thalliumcyanür (3), resp. einer mit Blausäure versetzten Thalliumoxydullösung und Cyansilber mittelst Mischen in wässeriger Lösung und Verdampfen des Gelösten dargestellt. Es krystallisirt in blendend weifsen Kryställchen, welche durch starke Säuren (Salpetersäure) in Cyansilber und Thalliumsalz zerlegt werden. Das Thallium in dieser Verbindung wurde zur Analyse vom Silber durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung getrennt, nachdem zuvor die Substanz im geschlossenen Rohr mittelst Salpetersäure oxydirt worden war. — *Thalliumzink-*

(1) Inauguraldissertation, Marburg, 1876. — (2) Jahresber. f. 1873, 294. — (3) Daselbst.

cyanür [$Tl(CN)_3$, $Zn(CN)_2$] wird dem vorhergehenden Salz analog dargestellt. Es bildet ein farbloses, luftbeständiges, in Wasser leicht lösliches Salz, welches in tesseral hemiëdrischen Krystallen anschiefst und folgende Löslichkeitsverhältnisse zeigt :

100 Th. Wasser von	31·0°	lösen	29·57	Th. Thalliumzinkcyanür.
100 „ „ „	14·0°	„	15·17	
100 „ „ „	0·0°	„	8·67	

Das Thallium wurde aus dieser Verbindung als Jodür zur Analyse gefällt. — *Thalliumquecksilbercyanür* [$Tl(CN)_3$, $Hg(CN)_2$] krystallisirt in farblosen, dem regulären System angehörigen Krystallen aus, die sich zu 10·28 Thl. in 100 Thl. Wasser von 10·0° und zu 7·9 Thl. in einer gleichen Menge Wasser von 1·0° lösen. — *Kobaltidcyanthallium*. [$(CN)_{12}Co_2Tl_6$], aus Thalliumcyanür, Kobaltoxydul und Blausäure mittelst Erwärmen während längerer Zeit auf dem Wasserbade bereitet, krystallisirt in schwach gelblichen Krusten, aus denen das Thallium zur Bestimmung als Jodür gefällt wurde. 10·04 Thl. des Salzes lösen sich in 100 Thl. Wasser von 19·5°; 5·86 Thl. in 100° Thl. Wasser von 9·5°; 3·6 Thl. in 100 Thl. Wasser von 0°. Durch Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure wird das Kobaltidcyanthallium unter Abscheidung von Thalliumsalz und Bildung von Kobaltidcyanwasserstoffsäure zerlegt, in Salzen der schweren Metalle bringt es gefärbte Niederschläge hervor. — *Thalliumcyanürcyanid* [$Tl(CN)_3$, TlCN] bereitet man aus Blausäure und Thalliumoxyd. Letzteres wird zu dem Ende mittelst Thalliumchlorür und unterchlorigs. Natrium auf die Weise bereitet, dafs man das Chlorür mit überschüssigem kohlens. Natrium übergiefst und in die entstehende auf dem Wasserbade erwärmte Lösung Chlor leitet. Nach der üblichen Reinigung wird das Oxyd im feuchten Zustande mit mäfsig concentrirter Blausäure übergossen und die Lösung verdunstet. Dadurch erhält man das Cyanid in weifsen theils tafelförmigen, theils in Form von Doppelpyramiden anschiefsenden Krystallen. Dieselben zeigen nach Messungen von Moesta rhombisches System; die Grundpyramide hat eine Mittelkante von 126·8° und die Polkanten haben die Winkel

von 99·3° und 100·55°. 100 Thl. Wasser lösen bei 30° 27·31 Thl., bei 12° 15·29 Thl. und bei 0° 9·75 Thl. der Verbindung. Dieselbe ist in wässeriger Lösung unbeständig und zerfällt dabei in ameisens. Salz, Kohlensäure und Ammoniak nach folgender Gleichung $Tl_2C_4N_4 + 9H_2O = 2HCOOTl + (NH_4)_2CO_3 + HCOONH_4 + NH_3$. Erhitzt man sie für sich, so schmilzt sie bei 125 bis 130° unter völliger Zersetzung. Durch Mineralsäuren wird das Thalliumcyanürcyanid unter Entbindung von Blausäure zerlegt, Kalilauge fällt daraus Thalliumoxydhydrat, während Thalliumoxydul gelöst bleibt, Schwefelwasserstoff unvollständig schwarzes Thalliumsulfür (Tl_2S), salpeters. Silber Silbercyanür, Jodkalium Thalliumjodür, Jodzink das gleiche Salz. Aus diesen Umsetzungen geht mit einiger Sicherheit die Constitution des in Rede stehenden Cyanthalliums als der Formel $Tl(CN)_3$, TlCN entsprechend und nicht etwa als $Tl(CN)_2$ hervor. Auch wurde diefsbezüglich nachgewiesen, dafs bei der oben beschriebenen Auflösung des Thalliumoxyds in Blausäure Kohlensäureentbindung statt hat, wonach für jene Reaction folgende Gleichungen ein Ausdruck wäre : I. $2Tl_2O_3 + 8HCN = [Tl_2(CN)_4]_2 + O_2 + 4H_2O$; II. $4CNH + O_2 = (CN)_4 + 2H_2O$; III. $4CN + O_2 + 6H_2O = 4CO_2 + 4NH_3$; IV. $2CNH + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 2NH_3$.

Die von P. Miquel (1) dargestellten Verbindungen des *Rhodans mit Säureradicalen* sind auch im Bull. soc. chim. (2) erwähnt.

P. Miquel (3) macht darauf aufmerksam, dafs viele Substanzen aufser dem Eisen mit der freien *Rhodanwasserstoffsäure* rothe Färbungen geben (als Kork, Holz, Baumwolle, Seide, Haut, Horn), weshalb darauf zu achten ist, dafs bei der Reaction der Eisenverbindungen mit Rhodankalium neutrale Lösungen in Anwendung kommen.

R. Nietzki (4) constatirte das Vorkommen von *Rhodanverbindungen* in der rohen Sodalauge zu 0·06 Proc.

(1) Jahresber. f. 1875, 240. — (2) Bull. soc. chim. [2] 25, 12. — (3) Bull. soc. chim. [2] 26, 442. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 41.

S. Kern (1) erhielt durch Einwirkung von *Rhodanammoniumsalzen* auf eine concentrirte Lösung von *Goldchloridnatrium* eine hellorangenrothe Fällung von der Formel $NaAu(CNS)_4$ *(Natriumgoldrhodanat)*. Derselbe giebt mit Quecksilberchlorid einen weifsen bald schwarz werdenden und mit Calciumoxyd einen blauen Niederschlag.

W. R. H. (2) hat das *Pseudosulfocyan* Liebig's von Neuem analysirt und es nach der empirischen Formel CNSH zusammengesetzt gefunden. Er hält es für $C_3N_3S_3H_3$ und bespricht die Anwendung dieses gelben Körpers in der Farbentechnik, weil er weder im trocknen noch feuchten Zustand durch Licht verändert wird.

P. de Clermont (3) erhielt *Acetylpersulfocyansäure* durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Persulfocyansäure mittelst Kochen am Rückflufskühler. Dasselbe ist identisch mit dem von Nencki und Leppert (4) aus Rhodanammonium und Essigsäureanhydrid erhaltenen Körper.

J. Philipp (5) giebt für das von Fleischer (6) beschriebene *Quecksilberoxyrhodanid* [$Hg_4C_2N_2S_2O_3 = Hg(CNS)_2 + 3HgO$] eine neue Formel. Dieselbe stützt sich auf die Betrachtung, dafs diese Verbindung zu den Quecksilberamidverbindungen gehört und die Thatsache, dafs sie mehr Stickstoff enthält, als der darin vorhandene Schwefel zur Bildung von Rhodan erfordert. Daher drückt Er die Constitution des Körpers durch die Formel $Hg\langle{}^{NH_2}_{CNS} + HgO$ aus.

P. Miquel (7) erhielt *Siliciumrhodanat* [$(CNS)_4Si$] durch Einwirkung von Bleirhodanat auf Chlorsilicium. Man erwärmt gelinde und destillirt endlich das Rhodanat vom Chlorblei ab. Der neue Körper bildet lange Nadeln, die bei 142° schmelzen und bei 300° sieden. Mit Wasser zerfällt er leicht in Kiesel-

(1) Chem. News **33**, 243. — (2) Chem. News **34**, 80. — (3) Compt. rend. **82**, 1103; Bull. soc. chim. [2] **25**, 525. — (4) Jahresber. f. 1873, 296. — (5) Ann. Chem. **180**, 341. — (6) Jahresber. f. 1875, 239. — (7) Bull. soc. chim. [2] **25**, 501.

säure und Rhodanwasserstoff, er ist unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff und zersetzt sich in Berührung mit organischen Körpern (Filtrirpapier, Haut) unter Röthung der letzteren.

Kohlenwasserstoffe und Alkohole der Fettreihe.

S. E. Phillips (1) ergeht sich in Klagen über das gegenwärtige Zeitalter der chemischen Phantasieen, welches der realen Forschung feind sei und über die gelehrten Professoren, welche viel zu verlernen hätten. Damit verschmilzt Er eine Studie über *Chlorsubstitutionsproducte.*

Victor Meyer und Fr. Forster (2) haben gezeigt, dafs bei der Reaction von *Silbernitrit* gegen *Alkoholjodüre* (3) eine *Umlagerung* statt hat, so dafs die neben nitrirten Fettkörpern hierbei entstehenden entsprechenden Salpetrigsäureäther ihren Ursprung einer Atomverschiebung bei den Nitrokörpern verdanken. Behufs dieses Nachweises haben Dieselben constatirt, dafs ein *verschiedener* Salpetrigäther als Nebenproduct entsteht, je nachdem man *primäres* oder *secundäres* Jodpropyl gegen Silbernitrit wirken läfst. Nimmt man nämlich nach Tscherniak (3) an, dafs die Entstehung der Salpetrigsäureäther auf der vorübergehenden Bildung von Propylen beruhe, so wäre nur das Auftreten eines und desselben Salpetrigsäurepropyls denkbar, da nach unseren Ansichten und Erfahrungen zwei isomere Propylene nicht existiren. — Die nach der Reaction und Destillation gewonnenen rohen Salpetrigsäureäther wurden mit Zinn und Salzsäure behandelt und dadurch in die betreffenden Alkohole übergeführt, welche durch die Nitrolsäurereaction (4) und das Verhalten gegen Chromsäure respect. als primärer und

(1) Chem. News **34**, 11. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 529; Jahresber. f. 1872, 287. — (3) Jahresber. f. 1874, 351. — (4) Daselbst, 311.

secundärer Propylalkohol sich erwiesen. — Im Anschlufs an vorstehende Untersuchung studirten V. Meyer und F. Forster (1) die Einwirkung von *salpetriger Säure* (Silbernitrit und Destillation der wässerigen Lösung des Alkoholnitrits) *auf Isopropylamin* und *Propylamin*. Ersteres [aus Jodisopropyl und Cyansilber (2)] wird durch jenes Reagens völlig in *Isopropylalkohol* übergeführt. Entgegen den Angaben von Linnemann (3) lieferte indefs normales Propylamin bei der Behandlung mit salpetriger Säure nach der Linnemann'schen Methode *nicht* reinen Isopropylalkohol, sondern ein Gemenge von diesem und normalem *Propylalkohol*, welche Körper mittelst der Nitrolsäurereaction sowie der vorsichtigen Oxydation nachgewiesen und von einander getrennt wurden. Aufserdem constatirten Sie, dafs ungefähr 42 Proc. primärer und 58 Proc. secundärer Alkohol in dem Gemenge vorhanden waren. Uebrigens entsteht bei der Reaction von salpetriger Säure auf normalen Propylalkohol neben den erwähnten Körpern noch Stickstoff und *Propylen*, woraus erhellt, dafs die Bildung des Isopropylalkohols derjenigen des Propylens seinen Ursprung verdankt der Art, dafs das letztere durch Aufnahme von Wasser in Isopropylalkohol sich verwandelt.

E. Wall (4) hat constatirt, dafs durch erschöpfende Bromirung mittelst jodhaltigen Brom's von Körpern der Fettreihe anfangs *Perbrommethan*, aus diesem aber durch andauerndes Erhitzen auf den Siedepunkt oder im geschlossenen Rohr auf 300 bis 400° *Perbrombenzol* entsteht.

A. Butlerow (5) berichtet über eine allgemeine Methode der Umwandlung von *Kohlenwasserstoffen* der *Aethylenreihe in die zugehörigen Alkohole* (6) mittelst Wasser oder verdünnter Säure. *Heptylen* (7) aus Pentamethyläthol verwandelte sich mit Wasser, etwas Salpetersäure und Alkohol im

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 535. — (2) Jahresber. f. 1868, 643. — (3) Jahresber. f. 1872, 318. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1049. — (5) Ann. Chem. **180**, 245; Bull. soc. chim. [2] **25**, 294 (Corresp.). — (6) Jahresber. f. 1875, 276. — (7) Daselbst, 286.

verschlossenen Rohr erhitzt in *Pentamethyläthol* (1); flüssiges *Isobutylen* (2) wurde durch eine gleiche Behandlungsweise in *Trimethylcarbinol* übergeführt. Will man bei der letzteren Reaction Schwefelsäure verwenden, so verfährt man zweckmäſsig so, daſs man das Isobutylen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure eine Zeit lang bei 100° erhitzt. Auf diese Weise bildet sich zum gröſsten Theil Trimethylcarbinol, während bei Anwendung eines Gemisches gleicher Theile conc. Schwefelsäure und Wasser und Erhitzen desselben mit dem Isobutylen auf 100° *Diisobutylen* entsteht. — *Pseudobutylen* verhält sich im Allgemeinen gegen Schwefelsäure dem Isobutylen analog.

Läſst man, nach Sabanejeff (3) *Zink* auf eine alkoholische Lösung von *Aethylenbromür* (4) einwirken, so entwickelt sich *Aethylen* unter Bildung von Zinkbromid. In gleicher Weise wirkt Zink auf *Propylenbromür* und *Aethylenjodür* ein, dagegen nur schwer auf *Aethylenchlorür* und nicht auf Trimethylenbromür. — *Chloroform* reagirt mit Zink (Zinkstaub) wenn es in wässerigem Weingeist gelöst ist, unter Entbindung von *Sumpfgas* ($2 CHCl_3 + 3 H_2O + 3 Zn_2 = 2 CH_4 + 3 ZnO + 3 ZnCl_2$) und *Jodäthyl* unter Entbindung von *Aethan*.

O. Richter (5) fährt fort, Seine (6) Ansichten über die Constitution der *Alkoholderivate* nach der Ihm eigenen *Typen-Kern-Theorie* zu entwickeln. Es werden betrachtet: Aethylalkohol, Acetaldehyd, Essigsäure; Glycol, Glyoxal, Glyoxylsäure, Glycolid, Oxalsäure.

D. Djakonow (7) macht den Vorschlag, bei der *Reduction der Säurechloride zu Alkoholen* statt des gebräuchlichen Natriumamalgams Natrium zu verwenden, wodurch eine gröſsere Ausbeute an Reductionsproduct erzielt werde.

W. Odling (8) giebt eine Zusammenstellung von Körpern der *Fettreihe*, welche nichts Neues enthält.

(1) Jahresber. f. 1875, 286. — (2) Jahresber. f. 1869, 364. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1810 (Corresp.). — (4) Vgl. Tommasi, Jahresber. f. 1874, 500. — (5) Chem. News 34, 120 u. 129. — (6) Jahresber. f. 1875, 258. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1812 (Corresp.). — (8) Phil. Mag. [5] 1, 205; Chem. News 33, 174.

Victor Meyer und J. Locher (1) haben über die bereits früher (2) von Ihnen studirte Einwirkung von *Säuren* auf *nitrirte Fettkörper* eine ausführlichere Mittheilung gemacht.

Dieselben (3) haben Ihre (4) Versuche über *Pseudonitrole* ausführlicher mitgetheilt.

E. ter Meer (5) hat Seine (6) Untersuchungen über *Dinitroverbindungen der Fettreihe* ausführlicher veröffentlicht.

Friedr. Krüger (7) beschreibt einige *Sulfinverbindungen*. Er unterscheidet zwischen *Diäthylmethylsulfin-* und *Aethylmethyläthylsulfin*verbindungen und führt die im Folgenden dargelegte Isomerie derselben auf die Ungleichwerthigkeit von den vier Affinitäten der darin enthaltenen Schwefelatome zurück. Das zur Verwendung kommende Schwefeläthyl wurde aus Chloräthyl und alkoholischem Schwefelkalium bereitet und zur Ueberführung in *Diäthylmethylsulfinchlorid* [$(C_2H_5)_2S$, CH_3Cl] anfangs mit Jodmethyl unter Hinzufügung von ($^1/_4$ Vol.) Wasser am Rückflufskühler auf dem Wasserbade, darauf mit feuchtem Chlorsilber (Umwandlung des gebildeten Jodids in das Chlorid) behandelt. Vermischt man das Diäthylmethylsulfinchlorid, welches wie das entsprechende Jodid weder selbst krystallisirt, noch gut krystallisirende Verbindungen mit Oxalsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Pikrinsäure liefert, mit überschüssigem Platinchlorid in concentrirter Lösung, so fällt ein Salz, das *Diäthylmethylsulfinplatinchlorid* = $[S(C_2H_5)_2CH_3Cl]_2PtCl_4$ aus, welches hellrothe reguläre Formen zeigende Krystalle bildet, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, in Alkohol sowie Aether unlöslich sind und bei 214° unter Zersetzung schmelzen. — Verwendet man statt des Platinchlorids Goldchlorid, so erhält man aus dem Diäthylmethylsulfinchlorid das *Diäthylmethylsulfingoldchlorid* $[S(C_2H_5)_2CH_3Cl \, . \, AuCl_3]$. Dieses krystallisirt aus wässeriger Lösung in langen, hellgelben Nadeln, ist leicht löslich in heifsem Wasser,

(1) Ann. Chem. **180**, 164. — (2) Jahresber. f. 1875, 251. — (3) Ann. Chem. **180**, 133. — (4) Jahresber. f. 1874, 308; f. 1875, 251. — (5) Ann. Chem. **181**, 1. — (6) Jahresber. f. 1875, 259. — (7) J. pr. Chem. [2] **14**, 193.

Alkohol sowie Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 192°. Aus seiner wässerigen Lösung fällt salpeters. Silber neben Chlorsilber sämmtliches Gold aus. — *Diäthylmethylsulfinquecksilberchlorid* [$S(C_2H_5)_2CH_3Cl . 6HgCl_2$] bildet sich analog den vorhergehenden Verbindungen mittelst einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid und wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Es besteht aus in kaltem Wasser, Alkokol sowie Aether schwer löslichen, scheinbar hexagonalen Krystallen, die bei 198° ohne Zersetzung schmelzen. — *Diäthylmethylsulfincyanidquecksilberjodid* [$S(C_2H_5)_2CH_3CN . HgJ_2$] wird aus dem oben erwähnten rohen Diäthylmethylsulfinjodid durch Vermischen mit einer kalten Lösung von Cyanquecksilber bereitet. Bei diesem Procefs entwickelt sich Cyanwasserstoff und wird der neue Körper in hellgelben tetragonalen, bei 115° schmelzenden Krystallen gefällt, welche in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff völlig, in Wasser spurenweise löslich sind, und daher zur Reinigung nur mit dem letzteren gewaschen werden können. Schwefelwasserstoff fällt aus der in Wasser suspendirten Verbindung rothes Quecksilbersulfid. — *Diäthylmethylsulfinkupferchlorid* krystallisirt in langen hellgrünen Prismen, die in Alkohol, Aether sowie Wasser leicht löslich sind. — Zur Darstellung der oben erwähnten *Aethylmethyläthylsulfinverbindungen* bereitete Krüger zunächst *Aethylmethylsulfid* ($CH_3 . S . C_2H_5$), durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriummercaptid. Das Sulfid zeigte den Siedepunkt 65 bis 66° (uncorr.), welcher von dem von Carius (1) angegebenen corrigirten Siedepunkt (58·8 bis 59·5°) etwas abweicht; es wurde zur Verwandlung in das Methylchlorid durch das Jodid anfangs mit Jodmethyl und etwas Wasser am aufsteigenden Kühler im Wasserbade erhitzt und sodann mit feuchtem Chlorsilber geschüttelt. — *Aethylmethyläthylsulfinplatinchlorid* [$(SC_2H_5CH_3C_2H_5Cl)_2PtCl_4$) bildet einen dunkelrothen in Alkohol wie Aether unlöslichen, aus heifsem Wasser in scheinbar monoklinen Prismen krystallisirenden, bei 186° unter Zersetzung

(1) Jahresber. f. 1861, 594.

schmelzenden Körper. — Das entsprechende *Golddoppelsalz* ($SC_2H_5CH_2C_2H_5Cl . AuCl_3$) ist ein in heifsem Wasser, Alkohol wie Aether leicht lösliches, schwefelgelbes, mikrokrystallinisches Pulver vom Schmelzpunkte 178°. — Das *Quecksilbersalz* ($SC_2H_5CH_2C_2H_5Cl . 2HgCl_2$) besteht aus in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leichter löslichen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkte 112°, welche die Eigenschaft zeigen, mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Wasser erhitzt, bereits unter 100° zu schmelzen und nachher nicht mehr zu krystallisiren. — *Aethylmethyläthylsulfincyanidquecksilberjodid* ($SC_2H_5CH_2C_2H_5CN . HgJ_2$) entsteht analog der isomeren Verbindung (siehe oben) aus dem rohen Aethylmethyläthylsulfinjodid unter Entbindung von Cyanwasserstoff. — Im Anschlusse hieran theilt Krüger einen Versuch mit, wonach durch Erhitzen von Schwefeläthyl und Jodmethyl im verschlossenen Rohr *Trimethylsulfinjodid* sich bildet, offenbar nach folgender Gleichung:
$$2S(C_2H_5)_2 + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + S(C_2H_5)_3J + C_2H_5J.$$

J. J. Coquillion (1) hat die Explosionsgrenzen von *Grubengas mit Luft* studirt. Zu dem Ende bediente er sich eines Eudiometers und bewirkte die Explosion innerhalb desselben durch einen elektrischen Funken. Die erste beobachtete Grenze liegt bei einer Mischung von 1 Thl. Kohlenwasserstoff und 6 Thl. Luft (nach der Seite des Kohlenwasserstoffs hin), die zweite bei einer solchen von 1 Thl. Kohlenwasserstoff und 16 Thl. Luft (nach der Seite der Luft hin).

G. Kraemer und M. Grodzki (2) haben gezeigt, dafs im rohen Holzgeist *Ketone* vorhanden sind, welche durch Condensation mittelst Chlorzink unter Mitwirkung von Aldehyd *Xylol* und *Cymol* (Dimethyläthylbenzol) liefern. Zu dem Ende wurde die in Natriumdisulfit nicht oder doch schwer löslichen Antheile des rohen Holzgeistes einer fractionirten Destillation unterworfen und von den Fractionen 130 bis 140° und 165 bis 175° je 80 ccm mit 10 g Chlorzink im Oelbade längere Zeit hindurch

(1) Compt. rend. 83, 709. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1920.

erhitzt. Das gewonnene auf der Reactionsmasse schwimmende helle Oel gab sodann nach dem Waschen mit concentrirter Schwefelsäure und Rectification über Natrium aus der ersteren Fraction eine bei 138 bis 143°, aus der letzteren bei 175 bis 183° siedende Flüssigkeit, von denen jene als Xylol, diese als Cymol sich erwies. Das Xylol wurde von verdünnter Salpetersäure nicht, von Chromsäure hingegen zu *Isophtalsäure* oxydirt, wodurch es sich als *Isoxylol* kundgab, während das Cymol durch Ueberführung mittelst Salpetersäure in *Mesitylensäure* als *Dimethyläthylbenzol* sich herausstellte.

A. Claus und Broglie (1) theilen mit, daſs Sie sämmtliche zur Darstellung des *Cyanoforms* angegebene Reactionen ohne irgend ein positives Resultat, welches für die Existenz dieser Verbindung spräche, auf's Neue studirt haben. Namentlich das von Pfankuch (2) beschriebene Cyanoform-Jodquecksilber konnten Sie auf keine Art erhalten.

P. Friese (3) erhielt einer vorläufigen Mittheilung zufolge durch Versetzen von *Nitromethan* mit alkoholischer Natronlauge und Erwärmen des so gewonnenen Krystallbreies im Wasserbade zwei Schichten, von denen die obere wesentlich aus Alkohol neben darin gelösten Natriumverbindungen bestand, die untere indeſs das Natriumsalz einer neuen Säure enthielt. Letzteres wird durch Abgieſsen der oberen Schicht und Erkaltenlassen der hinterbliebenen aus der Masse gewonnen. Zur Reinigung löst man die darnach abgeschiedenen Krystalle in Wasser und fällt sie durch Alkohol aus. Das neue *Natronsalz* ist luftbeständig, im Gegensatz zum Natriumnitromethan, explodirt beim Erhitzen und giebt mit den Lösungen schwerer Metalle (Ag, Hg, Cu, Pl) charakteristisch gefärbte Niederschläge. — Nach ausführlicheren Versuchen von M. T. Lecco (4) besitzt die Säure dieses Salzes die Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_3 \left(\begin{matrix} CH_2NO \\ CH_2NO \end{matrix} \right\rangle O$ (?) *Methazonsäure*) und wird am besten nach folgender Methode

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 225. — (2) Jahresber. f. 1872, 299. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 394. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 705.

gewonnen. Man löst 4 g Aetznatron in heifsem Alkohol und fügt zu der am aufsteigenden Kühler in einem Kölbchen befindlichen Lösung tropfenweise 5 g Nitromethan. Das sich abscheidende Natriumsalz kann von beigemengtem kohlens. Natrium durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nur unvollständig getrennt werden und es ist deshalb zweckmäfsiger, das Rohproduct auf reine Säure zu verarbeiten. Zu dem Ende wird das rohe Natriumsalz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die Mischung mit Aether ausgeschüttelt, das Aetherextract durch Glaubersalz entwässert und der Aether sodann davon mittelst Hinstellen in kleinen Portionen auf flachen Schalen über Schwefelsäure verdunstet. Den so erhaltenen grofsen Krystallen hängt ein röthlicher Syrup an, dessen Bildung durch eine rasche und gestörte Krystallisation (mittelst Einwerfen von Krystallen der neuen Säure in den ätherischen Rückstand und Kratzen mit einem Glasstabe) vermieden wird. Zur völligen Reinigung werden dieselben rasch zwischen Papier abgeprefst und aus Benzol mehrfach umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man farblose, indessen sehr unbeständige und allmählich unter Röthung sich zersetzende Krystalle, welche vorsichtig erhitzt, zwischen 58 und 60° sich zersetzen und bei stärkerem Erhitzen explodiren. Sie sind leicht in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol, nicht in Lignoïn löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt die Säure kein Gas, zum Unterschied von der ihr isomeren Aethylnitrolsäure (1) und ihre Bildung aus Nitromethan läfst sich durch folgende Gleichung versinnlichen : $2 CH_3NO_2 = H_2O + C_2H_4O_2O_2$. — Explosiver als die Säure ist ihr Natriumsalz.

J. Tscherniak (2) berichtet etwas ausführlicher über *Methylnitrolsäure* (3).

Derselbe (4) hat Seine (5) Versuche über die Dar-

(1) Jahresber. f. 1874, 307. — (2) Ann. Chem. **180**, 166. — (3) Jahresber. f. 1875, 254. — (4) Ann. Chem. **180**, 128. — (5) Jahresber. f. 1874, 313 und 314.

stellung von *Monobrom-* und *Dibromnitromethan*, sowie *Monobromnitroäthan* ausführlicher mitgetheilt.

B. Aronheim (1) machte Mittheilung über *Molybdänpentachlorid als Chlorüberträger*. — Werden 250 g *Schwefelkohlenstoff* mit 3 bis 4 g Molybdänpentachlorid versetzt und wird durch die später zu erwärmende Flüssigkeit am aufsteigenden Kühler ein kräftiger Strom trocknen Chlors geleitet, so bildet sich ein Liquidum, das sich durch fractionirte Destillation und üblicher Reinigung der einzelnen Fractionen in *Tetrachlorkohlenstoff* und *Einfachchlorschwefel* zerlegen läfst. ($CS_2 + 3 Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$). — Bei den untersuchten Chlorsubstitutionsproducten der Fettreihe (Isobutylchlorid und Chloroform) gelang eine weitere Chlorirung mittelst Molybdänpentachlorid nicht.

Lorin (2) giebt eine *Characteristik* für die *mehratomigen Alkohole*, welche sich darauf gründet, dafs ihre Ameisensäureäther sich bei höherer Temperatur unter Kohlensäureentbindung zersetzen, welches Verhalten die einatomigen Alkohole nicht zeigen. Zu gleicher Zeit führt Derselbe an, dafs man eine constante Entbindung von *Kohlensäure* erhalte, wenn man ein rohes mehratomiges Formin (durch Erwärmen von Oxalsäure mit einem mehratomigen Alkohol gewonnen) auf eine Temperatur von 135° erhitze.

Dittmar und Stewart (3) theilen eine Beobachtung mit, woraus hervorgeht, dafs der *Allylalkohol* die letzten Antheile Wasser mit grofser Hartnäckigkeit zurückhält, so dafs dieselben nur schwierig zu entfernen sind. Ein Allylalkohol, der noch 1 bis $1^1/_2$ Mol. Wasser enthält, siedet bei ca. 88°, also *niedriger*, als der reine Körper (Siedep. 96 bis 97°). — Ein ähnliches Verhalten zeigen auch *Aethyl-* und *Methylalkohol*. Enthält ersterer weniger als 28 und mehr als 5 Proc. Wasser, so liegt sein Siedepunkt zwischen 77·4 und 78° (Siedep. des reinen Körpers = 78°). Den Siedepunkt des reinen Methylalkohols

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1788. — (2) Compt. rend. **82**, 629; Bull. soc. chim. [2] **25**, 389. — (3) Chem. News **33**, 58.

bestimmten Sie zu 65·1°. — Hierzu macht A. Dupré (1) eine Bemerkung.

H. Endemann (2) hat beobachtet, dafs *Alkohol* im status nascendi (wie er bei der Gährung auftritt) sich mit Säuren direct zu *Aethern* vereinigen kann. So kommt es, dafs bei der Essiggährung aus nicht ganz zuckerfreiem Alkohol *Essigäther* sich bildet und man beim Zusatz von *Salicylsäure* zu jungem Wein, der sich in Nachgährung befindet (3) eine entsprechende Quantität *Salicylsäureäther* erhält.

J. H. Gladstone und A. Tribe (4) untersuchten die *Zersetzung von Alkohol durch Aluminium* unter Mithülfe von Halogenverbindungen des letzteren. Wird reiner Alkohol (40 cbcm), in welchem (2 g) Jod aufgelöst wurde, mit feingeschnittener Aluminiumfolie (2 g) zusammengebracht, so entweicht stürmisch *Wasserstoffgas* und der Rückstand enthält eine Verbindung von *Jodaluminium und Aluminiumoxydäthyl* $[(C_2H_5O)_3{\equiv}Al_2{\equiv}J_3]$, welche sich durch Erhitzen in Jodäthyl und Aluminiumoxyd spaltet. Um das *Aluminiumoxydäthyl* $[(C_2H_5O)_6Al_2]$ rein zu erhalten, hat man das Reactionsproduct, nachdem die bis 270° übergehenden Antheile abdestillirt worden sind, im Vacuum über einer Gasflamme zu erhitzen. Der neue Körper sammelt sich sodann in der Vorlage in Form einer gelblich weifsen bei 115° schmelzenden Masse an, die in Alkohol leicht löslich ist und durch heifses Wasser in Alkohol und Aluminiumhydroxyd zerlegt wird. Eine gleiche Zersetzung erfährt die Substanz durch Aussetzen an der Luft. — In ähnlicher Weise wie Aluminium und Jod wirken Aluminium und Brom auf Alkohol; wird dagegen das Brom durch Chlor ersetzt, so erfolgt keine Einwirkung auf den letzteren. — Auch der *Amylalkohol* erleidet durch Aluminium und Jod eine Zersetzung, bei welcher Wasserstoff auftritt.

(1) Chem. News **33**, 64. — (2) Am. Chemist **7**, 217. — (3) Jahresber. f. 1875, 893. — (4) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 158.

P. Behrend (1) kam in Seinen Versuchen über das Verhalten von *Sulfurylchlorid gegen Alkohole* zu dem Resultat, daſs dadurch allgemein ein alkoholirtes Schwefelsäurechlorid $\left(SO_2<^{OX}_{Cl}\right)$ sich bilde. Die Reaction wird in der Art bewerkstelligt, daſs man den betreffenden Alkohol zum Chlorid unter Abkühlen hinzutröpfeln läſst (2) und die Reinigung durch Eingieſsen des Reactionsproductes in Eiswasser und Trocknen über Phosphorsäureanhydrid erzielt. Es wurden dargestellt : *Aethylschwefelsäurechlorid* (3), welches sich mit Wasser zu Aetherschwefelsäure und Chlorwasserstoff zersetzt; *Methylschwefelsäurechlorid* $\left(SO_2<^{OCH_3}_{Cl}\right)$, einen der vorhergehenden Verbindung sehr ähnlichen, durch Wasser leicht zersetzbaren Körper, *Butylschwefelsäurechlorid* $\left(SO_2<^{OC_4H_9}_{Cl}\right)$, eine stechend riechende bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 80° unter explosionsartiger Heftigkeit in eine dunkelbraune, klebrige Substanz sich verwandelnde Flüssigkeit. Aus Benzylalkohol konnte Behrend kein reines Sulfochlorid gewinnen. — Einen gemischten *Aether* von der Formel $SO_2<^{OCH_3}_{OC_2H_5}$ erhält man einerseits durch Einwirkung von Methylalkohol auf Aethylschwefelsäurechlorid, andererseits von Aethylalkohol auf Methylschwefelsäurechlorid. Der Aether stellt eine schwach gelbliche, beim Erwärmen sich dunkler färbende, neutrale Flüssigkeit vor, die mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Methylalkohol zerfällt.

Maria Mazurowska (Marjan Orlowsky) (4) hat Ihre Versuche über *Schwefelsäureäther* (5) ausführlicher mitgetheilt. Die von Wetherill (6) aus Schwefelsäureanhydrid und wasserfreiem Aethylalkohol dargestellte, allgemein für den wahren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1384. — (2) Mazurowska, diese Seite und Marjan Orlowsky, Jahresber. f. 1875, 249. — (3) Kuhlmann, Ann. Chem. Pharm. 33, 108. — (4) J. pr. Chem. [2] 13, 158; (Marjan Orlowsky war das erwählte männliche Theil der Dame). — (5) Jahresber. f. 1875, 249. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 692.

Schwefelsäureäthyläther gehaltene Verbindung besitzt nach Mazurowska die Constitution $C_2H_4\langle{}^{OH}_{SO_2OC_2H_5}$, dessen Kaliumsalz $\left(C_2H_4\langle{}^{OH}_{SO_2OK}\right)$ mittelst Kaliumsulfhydrat *kein* Mercaptan zu bilden vermag, während der von Derselben dargestellte Aether $\left(SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}\right)$ ein *Kaliumsalz* liefert $\left(SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OK}\right)$, das durch Kaliumsulfhydrat in Mercaptan und schwefels. Kali sich verwandelt. — *Schwefelsäure-Nitrophenoläther*. Das entsprechende *Barytsalz* $(C_6H_3NO_2SO_4)Ba + 2H_2O$ (1) bildet sich, wenn man Sulfurylyoxychlorid (SO_2Cl, OH) mit Phenol erwärmt und das gebildete, durch Wasser zersetzte Product mit kohlens. Baryum sättigt. — *Schwefelsäurethymoläther* $\left(SO_2\langle{}^{OC_{10}H_{13}}_{OC_{10}H_{13}}\right)$ läſst sich nicht im reinen Zustande darstellen, bildet indessen ein *Barytsalz* der Formel $(C_{10}H_{12}SO_4)_2Ba + 2H_2O$, wenn man das Zersetzungsproduct desselben durch Wasser mit kohlens. Baryum neutralisirt. — Was die Structur der Säure anlangt, welche aus Phenol (2), mittelst Sulfuryloxychlorid und Zersetzung des Reactionsproductes durch Wasser gewonnen wurde, so ist dieselbe identisch mit derjenigen der Paraphenolsulfosäure $\left(C_6H_4{}^{OH}_{SO_2OH}\right)$, welches durch die Identität der Kaliumsalze $\left(C_6H_4\langle{}^{OK}_{SO_2OK}\right)$ nachgewiesen wurde. Der Analogie nach ist daher gleichfalls anzunehmen, daſs auch den aus Nitrophenol sowie Thymol mittelst Sulfuryloxychlorid und Wasser gewonnenen Säuren eine ähnliche Constitution zukomme.

C. Williams (3) beschreibt einige Verbindungen von *Antimonchlorid* ($SbCl_5$) *mit Alkohol und Aether*. — *Antimonpentachlorid-Aethylalkohol* ($C_2H_6O, SbCl_5$) wird auf die Weise bereitet, daſs man über Baryt entwässerten Alkohol in kleinen Portionen auf das Antimonchlorid flieſsen läſst, welches sich in

(1) Kolbe und Gauhe, Jahresber. f. 1868, 602. — (2) Jahresber. f. 1875, 249. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 2, 463.

einer Flasche befindet und zwar der Art, daſs der Alkohol sich anfangs an der Oberfläche des Chlorids ansammelt. Die sich abscheidende krystallinische Masse besteht aus dem neuen Körper, der aus Alkohol umkrystallisirt glänzend weiſse groſse, bei 66 bis 67° schmelzende Nadeln zeigt. Durch Wasser wird er sogleich in Antimonsäure und Alkohol zerlegt und erleidet gleichfalls Zersetzung bei der Destillation sowie beim Aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren. In Alkohol, Aether und Chloroform löst sich die Verbindung, wie gleichfalls in einer wässerigen Lösung von Weinsäure. Durch Erhitzen auf 110 bis 115° entsteht aus derselben Salzsäure, Aethylchlorid, Antimontrichlorid und Antimontrioxyd. — *Antimonpentachloridmethylalkohol* (CH_4O, $SbCl_5$) entsteht auf gleiche Weise wie die vorhergehende Verbindung aus Methylalkohol. Es bildet schwach gelbe bei 81° schmelzende, bei 130° sich unter Entbindung von Salzsäure und Methylchlorid zersetzende blätterige oder tafelförmige Krystalle. In verschlossenen Gefäſsen kann es ohne freiwillige Zersetzung zu erleiden aufbewahrt werden. — *Antimonpentachloridamylalkohol* ist weniger beständig als die vorher beschriebenen Verbindungen es sind. — *Antimonpentachloridäthyläther* ($SbCl_5$, $C_4H_{10}O$) bildet sich unter Abkühlung aus den Componenten in Form einer grauweiſsen, krystallinischen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständigen Masse.

M. Barth (1) erhielt durch Einwirkung von Brom auf *Natriumäthylat* etwas andere Resultate, als wie Sell und Salzmann (2) sie erhalten haben. Zu Seinen Versuchen wendete Er völlig bei 180° im Wasserstoffstrome getrocknetes Natriumäthylat an und lieſs auf dieses das Brom in Dampfform unter guter Abkühlung (durch Schnee und Kochsalz) einwirken. Der dabei in Anwendung kommende Apparat bestand aus einer Bunsen'schen Pumpe, mittelst welcher der Bromdampf aus einer flüssiges Brom enthaltenden Flasche aufgesogen wurde. Als Producte der Einwirkung wurden nachgewiesen : Brom-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1455. — (2) Jahresber. f. 1874, 328.

wasserstoff, *Bromal*, Bromäthyl, Essigäther, bromsaures Natrium und Bromnatrium.

Die Abhandlung von R. D. Silva (1) über die *Einwirkung von Jodwasserstoff auf die eigentlichen und gemischten Aether* ist auch in den Annales de Chimie (2) veröffentlicht.

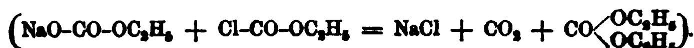
H. Gladstone und A. Tribe (3) studirten auch (4) die Einwirkung von *Jod und Aluminium auf Aether*. Werden 27 g Jod mit 2 g fein zerschnittener Aluminiumfolie und 20 cbcm Aether zusammengebracht, so findet heftige Einwirkung statt, nach welcher durch Destillation der Masse Jodäthyl gewonnen wird, während im Rückstande Aluminium und Jod hinterbleiben. Es gelang nicht, das wahrscheinlich hierbei entstehende Product von der Formel $Al_2\begin{cases}(C_2H_5O)_3\\J_3\end{cases}$ (siehe S. 329) im reinen Zustande zu gewinnen. — *Essigs. Amyläther* sowie *essigs. Aethyläther* reagiren in der besprochenen (4) ähnlichen Weise gegen *Jod und Aluminium*. Es entsteht Aethyl- resp. Amyljodid und essigs. Aluminium, so dafs man im Allgemeinen die Einwirkung von Jod und Aluminium auf Essigäther durch folgende Gleichung ausdrücken kann: $6(C_nH_{2n+1}C_2H_3O_2) + Al_2 + 3J_2 = 6(C_nH_{2n+1}J) + Al_2(C_2H_3O_2)_6$.

G. Bertoni (5) stellt den *Salpetersäure-Aether* nach einem etwas modificirten Verfahren dar, das erlaubt, denselben in gröfserer Menge rasch zu gewinnen. Man giefst in eine Retorte auf 10 g Harnstoff 150 cbcm Salpetersäure von 1,36 sp. Gew., die vorher mit ein wenig Harnstoff erhitzt wurde und erwärmt, bis der Harnstoff sich gelöst hat. Sodann bringt man 150 cbcm Alkohol von 92 Proc. auf die Weise mittelst eines auf den Boden der Retorte reichenden Trichters zur Lösung, dafs sich die beiden Flüssigkeiten sogleich mischen. Man destillirt darauf, bis der gröfsere Theil des Retorteninhalts übergegangen und fügt zum Rückstande von neuem je 150 cbcm Alkohol

(1) Jahresber. f. 1875, 250. — (2) Ann. chim. phys. [5] 7, 425. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 2, 357. — (4) Dieser Bericht S. 329. — (5) Gazz. chim. ital. 1876, 406; Deutsch. ch.-Ges. Ber. 1876, 1692 (Corresp.).

und Säure. Nach abermaliger Destillation kann noch einmal durch Hinzufügen von je 50 cbcm Alkohol und Säure sowie Destillation Aethylnitrat gewonnen werden.

G. Wyss (1) erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *äthylkohlensaues* Natrium unter Entbindung von Kohlensäure *Kohlensäureäther* :



$$\left(NaO\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 + Cl\text{-}CO\text{-}OC_2H_5 = NaCl + CO_2 + CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right).$$

H. Werner (2) hat verschiedene Körper, als Phosphor und Jod, Phosphorpentachlorid und -Bromid, phosphorige Säure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und schweflige Säure auf *Nitroäthan* einwirken lassen, ohne zu bemerkenswerthen Resultaten zu gelangen mit Ausnahme vielleicht desjenigen, daſs *schweflige Säure* auf den Körper ebenso reagirt unter Abspaltung von *Hydroxylamin* und Bildung von Essigsäure, wie dieſs V. Meyer und J. Locher (3) bereits für andere Säuren nachgewiesen haben.

Victor Meyer und J. Locher (4) haben Ihre (5) Untersuchungen über die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf *Aethylnitrolsäure* und *Nitroform* etwas ausführlicher mitgetheilt.

P. Claësson (6) beschreibt einige *Mercaptanverbindungen.* — *Mercaptanhydrat* (7) hat nach Ihm die Formel $C_2H_5SH + 18\,H_2O$. — *Natriummercaptid* bildet sich leicht, wenn man Natrium in groſsen Stücken in einem Gemisch von Mercaptan und Aether auflöst oder auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Mercaptan. Es ist in Aether nicht, hingegen in Wasser und Alkohol leicht löslich und verändert sich im verschlossenen Rohr bis 200° erhitzt nicht. Wird das Mercaptid auf 100 bis 120° erhitzt, während man zu gleicher Zeit einen kohlensäurefreien Luftstrom darüber leitet, so verwandelt es sich in eine Masse, deren wässerige Lösung mittelst kohlensauren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 847. — (2) Jenaische Zeitsch. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 70. — (3) Jahresber. f. 1875, 251. — (4) Ann. Chem. 180, 170. — (5) Jahresber. f. 1875, 251. — (6) Bull. soc. chim. [2] 25, 183. — (7) Müller, Jahresber. f. 1872, 300.

Baryum's einen Niederschlag eines Gemenges von unterschwefligs. und schwefligs. Baryum giebt, während die davon abfiltrirte Lösung durch Kohlensäure von Baryum befreit und im Vacuum verdunstet eine dickliche Masse hinterläßt. Die letztere giebt an Alkohol eine hygroskopische Substanz von der Formel $C_2H_5SO_3Na$ ab. — *Phosphormercaptid* $[P(C_2H_5S)_3]$ erhält man durch Einwirkung von Mercaptan auf Phosphortrichlorid im verschlossenen Rohr bei 100°. Es ist eine farblose unangenehm riechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und sich bei der Destillation in Phosphor (?) und Aethyldisulfid zersetzt. — *Arsenmercaptid* $[As(C_2H_5S)_3]$ wird dargestellt durch Wechselwirkung von Natriummercaptid auf in Aether gelöstes Arsentrichlorid. Dasselbe ist ein schweres unangenehm riechendes Oel, das sich an der Luft oxydirt und sodann schöne Krystalle von Arsenigsäure fallen läfst und beim Erwärmen sich in Aethyldisulfid und metallisches Arsen umsetzt. Eine Verbindung von der Formel $As\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown (C_2H_5S)_2\end{matrix}$ erhält man durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Mercaptan. Sie besteht aus einem schweren, bei ihrem Siedepunkte (150°) sich zersetzenden Oel. — *Antimonmercaptid.* Ein Additionsproduct von der Formel $C_2H_6S + SbCl_3$ entsteht, wenn Mercaptan und Trichlorantimon zusammengebracht werden. Es bildet ein bei 140° sich zersetzendes Oel. — *Wismuthmercaptid* $Bi(C_2H_5S)_3$ entsteht aus salpeters. Wismuth und Mercaptan. Es krystallisirt in gelben Nadeln, die ziemlich in Aether und sehr leicht in Alkohol sich lösen. Auch durch Säuren wird es gelöst und daraus unverändert beim Neutralisiren gefällt, bei 200° zersetzt es sich. — *Zinnmercaptid* $[(C_2H_5)_4Sn]$ wird aus Zinnchlorid und Mercaptan in Lösung von Schwefelkohlenstoff erhalten. Es destillirt im Vacuum bei 200° und wird bei −40° nicht fest. — *Cadmiummercaptid* $[Cd(C_2H_5S)_2]$ bildet sich durch Fällen von essigs. Cadmium mittelst Mercaptan und stellt eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Masse vor, die durch Säuren gelöst und aus dieser Lösung durch Alkalien unverändert niedergeschlagen werden kann. — *Zinkmercaptid* $[Zn(C_2H_5S)_2]$ ähnelt dem vorhergehenden Salz.

P. Claësson (1) beschreibt das *Aethyltetrasulfür* [$(C_2H_5)_2S_4$] und das *Aethylpentasulfür* [$(C_2H_5)_2S_5$]. Ersteres bildet sich aus Mercaptan und Chlorschwefel (S_2Cl_2) nach der Gleichung: $2\,C_2H_5SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2\,HCl$. Die Reaction wird zweckmäfsig nach vorhergehendem Auflösen der Körper in Schwefelkohlenstoff vorgenommen. Das Fünffachschwefeläthyl bereitet man durch Erhitzen von Schwefel und Aethyltetrasulfür in zugeschmolzenen Röhren auf 150°.

G. Klien (2) erhielt durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf *Dichloräthylen* ($C_2H_2Cl_2$) eine Verbindung der Formel $CH_2Cl\text{-}CH{=}(OC_2H_5)_2$, welche Er *Monochlordiäthoxyläthan* nennt. Die Reaction wird zweckmäfsig in einem verschlossenen Gefäfs bei einer Temperatur von 40 bis 50° vorgenommen und werden die Substanzen in alkoholischer Lösung in Anwendung gebracht. Als Nebenproduct entsteht hierbei Essigäther und ist zu bemerken, dafs man das Rohproduct nicht durch Chlorcalcium trocknen darf, sondern mittelst wiederholten Rectificirens von dem durch die vorläufige Reinigung anhängenden Wasser zu befreien hat. Der neue Körper ist eine bei 155° siedende farblose Flüssigkeit mit dem specifischen Gewicht 1·026 bei 15°.

Nach Mittheilungen von E. Demole (3) ist die von Baumstark (4) untersuchte aus *Aethylen*, Jod und Alkohol sich bildende Verbindung (C_4H_9JO) keine Aethyliden-, sondern eine Aethylenverbindung. Das von Baumstark daraus gewonnene Acetal betrachtet Demole als entstanden durch Umlagerung bei der für die Reaction erforderlichen hohen Temperatur. Um diefs zu beweisen, stellte Er den fraglichen Körper auf synthetische Weise aus dem *Monoäthylglycoläther* dar. Letzterer entsteht neben Diäthylglycoläther durch Einwirkung von Jodäthyl auf Dinatriumglycol am Rückflufskühler und ist eine bei 134° unter einem Luftdruck von 721·5 mm siedende Flüssigkeit

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 186. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] **3**, zweites Supplementheft, 67. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 748; N. Arch. ph. nat. **56**, 90. — (4) Jahresber. f. 1874, 328.

von der Formel $\begin{matrix} CH_2\text{-}OC_2H_5 \\ | \\ CH_2\text{-}OH \end{matrix}$. Sein spec. Gewicht ist gleich 0·926 bei 13°; er ist in Alkohol und Aether, sowie auch etwas in Wasser löslich. Zur Ueberführung in das Jodür wurde der Monoäthylglycoläther in kleinen Portionen eingetragen in einen Dreifach-Jodphosphor enthaltenden Kolben, für dessen Abkühlung während der Reaction Sorge getragen war und das gewonnene Rohproduct mittelst Waschen mit Natronlauge und Rectification gereinigt. Die reine Substanz hat die Formel C_4H_9JO und zeigt die von Baumstark für den Körper derselben Zusammensetzung angegebenen gleichen Eigenschaften (Siedepunkt 154 bis 155°), woraus erhellt, daſs diesem die Constitution $\begin{matrix} CH_2J \\ | \\ CH_2\text{-}OC_2H_5 \end{matrix}$ *(Aethylenjodäthylin)* zukommt.

Aus Versuchen von E. Demole (1) erhellt, daſs bei der Einwirkung von *Brom auf Aethylenchlorhydrin* ($CH_2.OH\text{-}CH_2.Cl$) *Chlorbromäthylen* $\left(C_2H_4\langle{}^{Cl}_{Br}\right)$, *Mono-* und *Dibromessigsäure*, *Aethylenbromür* ($C_2H_4Br_2$), *Aethylenbromhydrin* und wahrscheinlich auch *Bromacetobromhydrin* sich bilden. Zur Aufklärung dieser Reaction hat Derselbe gleichfalls die Einwirkung von *Bromwasserstoff* auf Aethylenchlorhydrin studirt. Durch diese werden Aethylenbromür, Chlorbromäthylen und Aethylenbromhydrin gebildet, daneben aber auſserdem *Aethylenchlorür* ($C_2H_4Cl_2$). Für die Entstehung der Bromessigsäuren aus Aethylenchlorhydrin durch Brom kann noch keine genügende Erklärung gegeben werden.

A. Sabanejeff (2) hat eine neue Methode zur Darstellung des *Acetylendibromürs* (3) aufgefunden, welche darin besteht, daſs man Zink auf *Acetylentetrabromür* einwirken läſst bei Gegenwart von Alkohol, unter Abkühlung. Das Dibromür siedet

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 555; N. Arch. ph. nat. 56, 5. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1442 (Corresp.) und 1603 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 527 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1875, 266.

zwischen 106 und 109°, hat einen an Chloroform erinnernden Geruch und wird von alkoholischem Kali unter Bildung von selbstentzündlichem *Bromacetylen* zerlegt.

E. Demole (1) erhielt durch Einwirkung von *Brom auf Aethylenoxyd* zu gleichen Molekülen bei einer Temperatur von —15° und vierundzwanzigstündiger Dauer der Reaction zwei Körper, von denen der eine als *Aethylenbromhydrin*, der andere als *Aethylenbromür* sich erwies. Letzteres wird direct angestellten Versuchen zufolge aus dem Hydrin durch die bei der Reaction auftretende Bromwasserstoffsäure gebildet. — Behandelt man *Bromäthylen* (C_2H_3Br) mit einer 7- bis 8procentigen Lösung von *unterbromiger Säure*, so erhält man *gebromtes Bromäthylen* ($CHBr_2$-CH_2Br) neben zwei anderen Körpern, von denen der eine den Schmelzpunkt zwischen 40 und 45° (?) und den Siedepunkt zwischen 89 und 91°, der andere den Siedepunkt zwischen 179 und 181° besitzt. Jenem kommt die Zusammensetzung $C_2H_7O_3Br$, diesem $C_2H_4Br_2O$ zu. Letztere Verbindung hat wahrscheinlich die rationelle Formel $CHBr_2$-CH_2OH (*gebromtes Bromhydrin*). Mit Acetylchlorid giebt dieses beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein zwischen 193 und 195° siedendes *Acetylderivat* ($CHBr_2$-CH_2O . C_2H_3O), das einen angenehmen Fruchtgeruch besitzt und eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1·98 bei 0° darstellt. Behandelt man das gebromte Bromhydrin mit methylalkoholischem Kali, so wird eine bei 89 bis 92° siedende Flüssigkeit gebildet von der Formel C_2H_3BrO $\left(\begin{matrix} CHBr \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \Big> O (?)\right)$, welche Fehling'sche Lösung reducirt und in Wasser ziemlich löslich ist.

A. Wurtz (2) theilt mit, dafs durch Hinstellen von Aethylenoxyd in einem verschlossenen Gefäfse sich ein *polymeres Aethylenoxyd* in Form einer weifsen krystallinischen Masse bildet,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 45. — (2) Compt. rend. 83, 1141.

welche sich in Alkohol sowie Wasser leicht, wenig in Aether löst und bei 56° schmilzt.

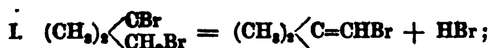
H. E. Armstrong (1) theilt mit, daſs Er mit Versuchen beschäftigt sei, um die Natur von Berthelot's (2) *Vinylalkohol* ($C_2H_3.OH$) zu erforschen, welchen Er der Bildung aus Acetylen und concentrirter Schwefelsäure nach als einen Crotonaldehyd auffassen zu können glaubt.

E. Demole (3) erwidert auf die Angriffe von Börnstein über die Darstellung des *Glycols* (4).

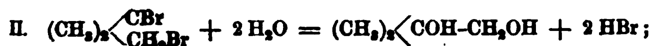
Die von Börnstein (5) angezweifelte Richtigkeit der Bildungsweise von *Glycol* nach Demole (6) hat der Erstere (7) später bestätigt.

O. Lietzenmayer (8) giebt an, daſs Er nach der Methode von Zeller und Hüfner (9) eine gute Ausbeute an *Glycol* erhalten und auch nach derjenigen von Demole (10) mit guten Resultaten gearbeitet habe.

M. Nevolé (11) hat untersucht, ob die von Carius (12) beim Aethylenbromür nachgewiesene Ueberführung der Bromüre ungesättigter Kohlenwasserstoffe mittelst Wasser in die entsprechenden Aldehyde (Acetaldehyd) durch die *Glycole* oder die gebromten Kohlenwasserstoffe vor sich gehe. Das zu dem Ende untersuchte *Isobutylenbromür* konnte folgenden zwei Gleichungen gemäſs sich umsetzen :









(1) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 87. — (2) Jahresber. f. 1860, 427. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 686. — (4) Jahresber. f. 1875, 261; f. 1874, 322. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 480. — (6) Siehe oben. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 917. — (8) Ann. Chem. 180, 282; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1472. — (9) Jahresber. f. 1875, 265. — (10) Siehe oben. — (11) Compt. rend. 83, 228. — (12) Jahresber. f. 1864, 482.

Der Versuch lehrte, dafs bei der Einwirkung von Wasser auf Monobromisobutylen (C_4H_7Br) bei 150 bis 200° nichts verändert wird, hingegen das aus Isobutylenbromür dargestellte *Butylglycol* [$(CH_3)_2$=C . OH-CH_2OH], welches bei 176 bis 178° kocht, mit Wasser auf 180 bis 200° erhitzt in den *Isobutylaldehyd* [$(CH_3)_2$=CH-CHO] übergeht. — Auch das *Aethylenglycol* verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 220 bis 230° in *Acetaldehyd*.

Ueber das von Kutscheroff (1) dargestellte *Bromvinyl* wurde früher (2) berichtet.

Nach einer Mittheilung der Gazz. chim. (3) ist das von E. Lefebure (4) aus dem Rohpetroleum dargestellte *Propan* nicht rein, sondern enthält noch circa 10 Proc. *Butan*.

Klimenko (5) erhielt durch Oxydation von *Propylalkohol* mit Salpetersäure *Essigsäurepropyläther*, Kohlensäure und Oxalsäure.

Victor Meyer und J. Tscherniak (6) haben Ihre (7) Untersuchungen über die *Bromderivate* der *Nitropropane* ausführlicher veröffentlicht.

V. Meyer und M. Lecco (8) haben mittelst Reaction von *Dibromnitropropan gegen Hydroxylamin* die *Propylnitrolsäure* (9) synthetisch erhalten (10). Zu dem Zwecke wurden 7 Thl. salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser gelöst, mit Barytwasser genau zersetzt und dem Gemisch 2 Thl. aus primärem Nitropropan bereitetes Dibromnitropropan hinzugefügt. Nachdem die Masse unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang bei Zimmertemperatur gestanden, wurde sie nach dem Ansäuren durch Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die dadurch erhaltene ätherische Lösung der Nitrolsäure versetzt man behufs Reingewinnung dieser mit Natronlauge, säuert die abgeschiedene alkalische Lö-

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 294. — (2) Jahresber. f. 1875, 262. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1128 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1868, 329. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1604 (Corresp.). — (6) Ann. Chem. 180, 112. — (7) Jahresber. f. 1874, 314. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 395. — (9) Jahresber. f. 1874, 308. — (10) Daselbst, 309.

sung an und zieht sie mit Aether aus. Die nach dem Verdunsten des letzteren verbleibende Propylnitrolsäure ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein zu erhalten.

A. Bielohoubek (1) hat die Einwirkung von *Chlor auf Propylen* (aus Jodallyl, Eisessig und Zink) untersucht und gefunden, dafs selbst im Falle man im diffusen Tageslichte arbeitet und dafür Sorge trägt, dafs das gebildete Chlorid direct abgeführt wird, sich höher siedende chlorreichere Producte bilden. Unter diesen liefsen sich *Trichlorhydrin* und ein Isomeres desselben, wahrscheinlich CH_2Cl-CCl_2-CH_3 (2), durch fractionirte Destillation abscheiden.

Reboul (3) beschreibt ein neues *Monochlorpropylen* von der Constitution CH_3-CH=$CHCl$, welches sich aus dem von Ihm früher (4) beschriebenen Propylidenchlorür (CH_3-CH_2-$CHCl_2$, spec. Gew. = 1·143 bei 10°) bildet, wenn man dasselbe mit alkoholischem Kali bei 100° in einem verschlossenen Rohr erhitzt. Der neue Körper bildet eine bei 33 bis 35° siedende Flüssigkeit (der Körper von der Formel CH_3-CCl=CH_2 siedet bei 23 bis 25°), die sich mit Brom bei —15° zu einem *Dibromür* (CH_3-$CHBr$-$CHClBr$) verbindet, welches den Siedepunkt 177 bis 177·5° (corr.) besitzt. — Das gewöhnliche Propylenchlorür (CH_3-$CHCl$-CH_2Cl) zerlegt sich nach Reboul durch alkoholisches Kali in *zwei* isomere Monochlorpropylene, von denen das eine mit dem soeben beschriebenen Körper identisch ist, das andere aber das gewöhnliche Monochlorpropylen (CH_3-CCl=CH_2) darstellt, welche sich mit Bromwasserstoff zu den resp. Körpern CH_3-$CHBr$-CH_2Cl (Siedepunkt gegen 110°) und CH_3-$CClBr$-CH_3 (Siedepunkt 92°) vereinigen. Auch das Chlorpropylen von Friedel und Silva (5) (aus Chlorbrompropylen CH_3-$CHCl$-CH_2Br), welches von Diesen als mit dem gewöhnlichen Chlorpropylen identisch erklärt wurde, ist ein Gemisch der beiden besprochenen Chlorpropylene. — Das Monochlorpropylen von der Formel CH_3-CH=$CHCl$ wird durch

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 78; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 924 (Corresp.). — (2) Friedel, Jahresber. f. 1871, 405. — (3) Compt. rend. **82**, 377. — (4) Jahresber. f. 1873, 321. — (5) Compt. rend. **68**, 1085.

alkoholisches Kali bei einer Temperatur von 150° in *Allylen* verwandelt und das Propylidenchlorür liefert mit alkoholischem Kaliumacetat behandelt kein Acetylderivat, sondern das entsprechende Chlorpropylen ($CH_3CH{=}CHCl$) neben Essigsäure und Essigäther.

Julie Lermontoff (1) giebt folgende Vorschrift für die Bereitung von *normalem Propylenbromür* (2) ($CH_2Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2Br$). Allylbromid wird bei einer Temperatur von —10 bis —15° mit trockenem Bromwasserstoff gesättigt, sodann während 24 Stunden auf 165 bis 170° erhitzt und diese Operation wiederholt.

L. Henry (3) kommt von Neuem auf die Constitution des *Propylenchlorhydrins* (4) zurück, das nach Ihm die Formel $CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_2OH$ und nach Markownikoff (5) $CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2Cl$ besitzt. Neue Versuche werden von Henry nicht angeführt und giebt Derselbe nur den Ansichten Markownikoffs entgegengesetzt die Versicherung, daß das fragliche Chlorhydrin durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Monochlorpropionsäure übergehe.

O. Völker (6) hat vergeblich versucht, nach dem von Zeller und Hüfner (7) für die Darstellung des Glycols angegebenen Verfahren *Propylenglycol* aus Propylenbromür zu gewinnen. — Ebensowenig gelang A. Bielohoubek (8) die Bereitung desselben aus Propylenchlorür.

P. F. van Hamel Roos (9) hat monokline *Glycerinkrystalle* (10) untersucht, deren Schmelzpunkt Er bei 60° F. fand und spec. Gew. zu 1·261 bei dieser Temperatur bestimmte.

Kerstein (11) erhielt, einer Mittheilung von Claus zu-

(1) Ann. Chem. **182**, 358; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1441 (Corresp.) und 1603 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 527 (Corresp.). — (2) Geromont und Reboul, Jahresber. f. 1871, 407. — (3) Compt. rend. **82**, 1266 und 1390; Bull. soc. chim. [2] **25**, 388. — (4) Jahresber. f. 1874, 335. — (5) Jahresber. f. 1875, 269. — (6) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 78; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 924 (Corresp.). — (7) Jahresber. f. 1875, 265. — (8) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **74**, 79; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 924 (Corresp.). — (9) Chem. News **33**, 57; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 1030. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1874, 338. — (11) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 695.

folge, durch Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub neben einem Oel ein Gemenge von Wasserstoff und *Propylen*. Aus diesem wurde durch Einwirkung von Brom ein bei 142° siedendes Bromür ($C_3H_6Br_2$) gewonnen.

A. Fitz (1) erhielt bei der Gährung des *Glycerins* wenig Aethylalkohol und eine Fettsäure sowie als Hauptproducte *Normalbutylalkohol* und *Normalbuttersäure*. Als Gährungsflüssigkeit wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung verwendet: 4000 Thl. Wasser, 200 Thl. Glycerin, 2 Thl. phosphors. Kali, 1 Thl. schwefels. Magnesia, 4 Thl. Pepsin (als Nährstoff zugesetzt), 40 Thl. kohlens. Kalk und eine Spur eines Schizomyceten. Die Gährung vollendet sich bei 40° in 10 Tagen. Aus 260 g wasserfreiem Glycerin erhielt Fitz fast 20 g Normalbutylalkohol, der durch den Siedepunkt (116 bis 117°), sowie die Ueberführung in Normalbuttersäure mittelst chroms. Kali's und Schwefelsäure identificirt wurde. Die Normalbuttersäure des Gährungsproductes liefs sich aus dem nach Destillation der Alkohole verbliebenem Rückstand mittelst Destillation mit Salzsäure und Reinigung durch das Silbersalz gewinnen.

E. Laufer (2) zeigte, dafs durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf *Epichlorhydrin* (3) ein in Wasser lösliches, sowie ein anderes darin unlösliches, jedoch in Aether lösliches Oel, das erstere von der Zusammensetzung $C_5H_{12}O_3$, das zweite $C_5H_{10}O_2$ und aufserdem ein in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher weifser hygroskopischer Körper von der Formel $C_{15}H_{28}O_5$ sich bilde. Letzterer ist vielleicht ein Condensationsproduct des Aethoxylglycids. — Mittelst essigs. Silbers entsteht aus dem Epichlorhydrin bei 160° im zugeschmolzenen Rohr *Diacetin* (4), welches Laufer als ein bei 250 bis 253° siedendes Oel vom spec. Gew. 1·148 bei 23° beschreibt.

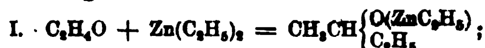
J. Kanonnikoff und M. Saytzeff (5) bereiten *Allyl-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1348. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 141. — (3) Jahresber. f. 1861, 675. — (4) Berthelot, Jahresber. f. 1854, 449. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1602 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 526 (Corresp.).

jodid nach der gewöhnlichen Weise aus Glycerin nur mit der Modification, dafs während der Darstellung sowohl, als während der Rectification des Rohproductes Kohlensäure durch den Apparat geleitet wird.

C. Councler (1) hat den *Borsäureallyläther* dargestellt. Derselbe bildet sich einerseits durch Einleiten von Bortrichlorid in absoluten Alkohol, andererseits durch Erhitzen von 1 Thl. Borsäureanhydrid mit 3 bis 4 Thl. absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren bei 130° während drei Stunden. Der neue Körper hat die Zusammensetzung $B(OC_2H_5)_3$ und bildet eine farblose, zwischen 168 bis 175° siedende, durch Wasser sogleich unter Abscheidung von Borsäure zersetzbare Flüssigkeit, welche einen zu Thränen reizenden Geruch besitzt und angezündet mit grüner rufsender Flamme brennt.

G. Wagner (2) erhielt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetaldehyd (3) *secundären Butylalkohol* (Methyläthylcarbinol) nach den Gleichungen :



$$\text{I.}\quad C_2H_4O + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\C_2H_5\end{cases};$$



$$\text{II.}\quad CH_3CH\begin{cases}O(ZnC_2H_5)\\C_2H_5\end{cases} + 2\,H_2O = CHOH\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases} + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Die Reaction wird zweckmäfsig in einem mit Rückflufskühler und Hahntrichter versehenen Kolben vorgenommen, in welchen man den Aldehyd auf das darin befindliche Zinkäthyl tropft. Das Ende der Einwirkung führt man durch schliefsliches Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade herbei und zersetzt darauf die entstandene krystallinische Masse durch Wasser. Man destillirt, fügt zu dem Destillate Potasche, hebt die obenschwimmende ölige Schicht ab, erwärmt sie mit Silberoxyd, um beigemengten Aldehyd zu zerstören, destillirt, trocknet über Potasche und Aetzbaryt (im zugeschmolzenen Kolben bei 100°) und fractionirt bis zum Siedepunkte 98°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 485. — (2) Petersb. Acad. Bull. **21**, 366; Ann. Chem. **181**, 261; Bull. soc. chim. [2] **25**, 293 (Corresp.). — (3) Siehe Jahresber. f. 1875, 272 und lies dort G. Wagner statt C. Wagner, sowie Acetaldehyd statt Essigsäureanhydrid.

J. Tscherniak (1) hat Seine (2) Untersuchung über das *tertiäre Nitrobutan* ausführlicher veröffentlicht. Der bei der Reaction zu gleicher Zeit in gröfserer Menge auftretende tertiäre *salpetrigs. Butyläther* ist eine zwischen 76 und 78° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser wenig löslich ist.

Vict. Meyer (3) hat durch die bei dem Dinitropropan (4) gemachten Erfahrungen ermuthigt, weitere Bildungsweisen von *Hydroxylamin* aus Dinitroverbindungen der Fettreihe constatirt. *Dinitrobutan* wurde aus dem Butylpseudonitrol (5) durch Oxydation wie das Dinitropropan aus dem Propylpseudonitrol (6) gewonnen. Es bildet nach dem Waschen mit Wasser, Kaliumhydroxyd, saurem schwefligs. Natron, Destillation mit Wasserdampf und Trocknen ein wasserhelles Oel von angenehmem Geruch, neutraler Reaction und geringer Löslichkeit in Wasser. Von Kali wird es nicht angegriffen. Es siedet bei 199° (corr.) doch, wie es scheint, nicht ganz ohne Zersetzung. Durch Zinn und Salzsäure wird es in Hydroxylamin und einen ketonartigen Körper zerlegt, der nach der Meinung von Meyer Aethylmethylketon sein dürfte.

A. Butlerow (7) macht darauf aufmerksam, dafs das *Pseudobutylen* in verdünnter Schwefelsäure schwieriger löslich sei als das *Isobutylen*, welches Verhalten zur Unterscheidung beider Isomeren dienen könne.

Ueber das von Grabowsky und Saytzeff (8) dargestellte *Butylenbromür* wurde früher (9) berichtet.

Nach L. Henry (10) verbindet sich das *Isobutylen* [$(CH_3)_2=C=CH_2$] mit unterchloriger Säure leicht zu einem *Chlorhydrin*, das bei 128 bis 130° siedet. Mittelst Salpetersäure oxydirt giebt es eine Chlorbuttersäure ($C_4H_7ClO_2$), die sich bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 155. — (2) Jahresber. f. 1874, 351. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 701. — (4) Jahresber. f. 1874, 312; f. 1875, 251. — (5) Jahresber. f. 1874, 311. — (6) Jahresber. f. 1874, 312. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 77 (Corresp.). — (8) Bull. soc. chim. phys. [2] 25, 293 (Corresp.) und 295 (Corresp.). — (9) Jahresber. f. 1875, 275. — (10) Bull. soc. chim. [2] 26, 28.

ihrem Siedepunkte (190°) zum Theil zersetzt, daher dem Chlorhydrin folgende Formel zukommt: $(CH_3)_2$=CCl-CH_2OH. Hierzu macht Butlerow (1) eine Bemerkung.

M. Nevolé (2) berichtet über ein neues *Butylglycol* [$C_4H_8(OH)_2$]. Dasselbe entsteht aus dem bei 147 bis 148° siedenden Bromür des Isobutylens (3), welches nach der Methode von Zeller und Hüfner (4) in das Glycol verwandelt wird. Letzteres siedet zwischen 176 und 178°, hat das spec. Gew. 1·0129 bei 0° und 1·0003 bei 20°, ist in Wasser sowie Alkohol leicht löslich und besitzt wahrscheinlich die Formel $(CH_3)_2$=COH-CH_2OH. Das Butylglycol wird durch übermangans. Kalium zu Kohlensäure und Essigsäure, durch Chromsäure wahrscheinlich zu Essigsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure von 1.33 spec. Gew. bildet sich eine ätherische Schicht, aus welcher durch fractionirte Destillation eine zwischen 136 und 138° übergehende Flüssigkeit von der Formel $C_6H_{12}O_2$ gewonnen werden konnte. Dieselbe wird weder durch Natrium noch durch Baryt angegriffen, indeſs durch Bromwasserstoffsäure, sowie durch Phosphorpentachlorid verändert.

A. Bielohoubek (5) erhielt durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf *Methylpropylketon* das *Methylpropylcarbinol* (CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-CH_3) vom Siedepunkte 118·5 bis 119·5° (corr.) dem spec. Gew. 0·8239 bei 0° und 0·8102 bei 20°, welches Er als identisch mit dem von Wagner und Saytzeff (6) dargestellten *Diäthylcarbinol*, hingegen seiner Löslichkeit in Wasser wegen (6 Vol. lösen 1 Vol. Alkohol) isomer mit dem bekannten *Isoamylalkohol* (7) betrachtet.

J. A. le Bel (8) führt aus, daſs ein von Bakhoven aus dem käuflichen Fuselöl erhaltener rechtsdrehender *Amylalkohol* nach Seinen Beobachtungen darin nicht vorkommt und glaubt

(1) Bull. soc. chim. [2] 26, 489. — (2) Compt. rend. 82, 65 u. 146. — (3) Butlerow, Jahresber. f. 1867, 578. — (4) Jahresber. f. 1874, 322. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 80; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 924 (Corresp.). — (6) Jahresber. f. 1875, 277. — (7) Wurtz, Jahresber. f. 1868, 446. — (8) Bull. soc. chim. [2] 25, 199; Chem. Soc. J. 1876, 2, 64.

Er annehmen zu dürfen, dafs der von Bakhoven beobachtete Körper ein Gemenge von rechtsdrehendem Amyläther und inactivem Amylalkohol sei.

J. A. le Bel (1) hat einige Derivate des rechtsdrehenden *Amylalkohols* (2), welche rechtsdrehend sind, beschrieben. Zur Darstellung des letzteren wird der Rückstand verwendet, der beim Behandeln des Kartoffelspiritus mit Salzsäure in der Wärme hinterbleibt, nachdem man davon den Butylalkohol vorher abdestillirt hat. Man operirt zweckmäfsig in einem System von Kolben, worin der rohe Alkohol im siedenden Zustande mit dem Chlorwasserstoff zusammengebracht wird und an dessen einem Ende ein Kugelapparat sich befindet, in welchem inactives Amylchlorür nebst einer sauren wässerigen Schicht sich ansammelt. Dieses giebt durch Zersetzung den activen Amylalkohol. Das *Jodür* desselben hat die Dichtigkeit 1·54 bei 15° und den Siedepunkt 144 bis 145°. Das *Bromür* hat die Dichtigkeit 1·225 bei 15° und den Siedepunkt 117 bis 120° und endlich das *Chlorür* hat die Dichtigkeit 0·886 und den Siedepunkt 97 bis 99°. — *Amylen* $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C=CH_2\right)$ aus activem Amyljodür mittelst Potasche bereitet siedet bei 31 bis 32°, hat das spec. Gew. 0·670 bei 0° und ist inactiv. [Das Trimethyläthylen (CH_3-$CH=C(CH_3)_2$) siedet bei 36 bis 38° und hat eine Dichtigkeit von 0·6783 bei 0°]. Behandelt man es mit Chlorwasserstoff, so resultirt das Chlorür von der Formel $(CH_3)_2=CCl$-C_2H_5, welches gleiche Product auch auf dieselbe Weise aus dem Trimethyläthylen entsteht und in das letztere wieder übergeführt werden kann.— Der active Amylalkohol wird in den inactiven umgewandelt dadurch, dafs man Natrium in demselben auflöst und den nicht verbundenen Antheil abdestillirt, welcher sodann kein Rotationsvermögen mehr zeigt. Auch durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf eine hohe Temperatur erhält man aus dem activen den inactiven Alkohol.

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 545. — (2) Jahresber. f. 1874, 351.

L. Balbiano (1) hat die in dem Gährungs*amylalkohol* enthaltene optisch inactive Modification rein dargestellt und identisch befunden mit einem Amylalkohol, der zu diesem Zwecke aus Gährungsbutylalkohol mittelst Ueberführung in das Cyanür, die Säure, den Aldehyd und schliefslich den Alkohol gewonnen worden war. Er besitzt demzufolge die Formel $(CH_3)_2=CH-CH_2-CH_2 . OH$. Die Reindarstellung des inactiven Alkohols geschieht durch Ueberführung des Rohproducts in die Sulfosäuren (2) und fractionirte Krystallisation der Baryumsalze derselben. Das schwierigst lösliche Salz ist dasjenige der inactiven Amylschwefelsäure, welches durch zwanzigmalige Umkrystallisation völlig rein erhalten wird. Dasselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser und werden 9·7 Thl. des Salzes von 100 Thl. Wasser gelöst. Der inactive Amylalkohol hat das spec. Gew. 0·8238 bei 0° und den Siedepunkt (corr.) 131·4° bei 747 mm Druck. — Das *Chlorür* siedet bei 98·9° (corr.) unter 738·8 mm Druck und hat das spec. Gew. 0·8928 bei 0°. — Das *Bromür* ist eine bei 120·4° (corr.) unter 745 mm Druck siedende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1·2358 bei 0°. — Das *Acetat* besitzt das spec. Gew. 0·8838 bei 0° und den Siedepunkt (corr.) 138·6° bei 744 mm Druck. — Das *Valerat* hat ein spec. Gew. von 0·8700 bei 0° und einen Siedepunkt von 190·3° (corr.) bei 748 mm Druck und endlich die Säure *(Valeriansäure)* den Siedepunkt 174·1° bei 724 mm Druck. — Gegenüber einer Angabe von Bakhoven führt Balbiano aus, dafs nicht, wie jener angiebt, durch Destillation über Natriumhydroxyd der inactive Amylalkohol sich in den rechtsdrehenden (3) verwandle. Im Gegentheil bleibt der inactive Alkohol bei dieser Operation unverändert, wogegen der linksdrehende sich in den inactiven verwandelt. Die durch diese Operation bewirkte Erhöhung des Siedepunkts (auf 133 bis 134°) hat ihren Grund in der Bildung von wenig Amyläther. Diese Umwandlung des linksdrehenden in den

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 229 und 402; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1437 (Corresp.) und 1692 (Corresp.). — (2) Pasteur, Jahresber. f. 1855, 614. — (3) Siehe le Bel, diesen Bericht S. 347.

inactiven Alkohol kann aufser durch Natriumhydroxyd auch durch Destillation über Kaliumhydroxyd, Chlorcalcium und andere lösliche Salze erzielt werden.

Ueber das von Wagner und Saytzeff (1) dargestellte *Diäthylcarbinol* wurde früher (2) berichtet.

A. Wischnegradski (3) studirte die *Amylene* verschiedenen Ursprungs. Das käufliche flüssige Amylen besteht nur zur Hälfte aus dem Kohlenwasserstoff, der mittelst Schwefelsäure, welche ihn zu Amylschwefelsäure auflöst, von den anderen darin vorkommenden Körpern (*Amylwasserstoff* und etwas *Pentylen*) getrennt werden kann. Die Amylschwefelsäure wird durch Wasser und Alkalien in einen *Amylalkohol* (*Dimethyläthylcarbinol*) übergeführt. — Das käufliche Amylen vom Siedepunkte 25° ist nach Flawitzky (4) wie nach Wischnegradski (3) ein Gemenge von zwei isomeren Körpern. Mittelst Jodwasserstoff und Bleioxyd entsteht nur aus einem Theil desselben ein tertiärer Alkohol und wird es durch das Bromür und den Essigäther in das Glycol verwandelt, so erhält man zwei *Amylglycole*, von denen das eine zwischen 175 und 180°, das andere zwischen 185 und 190° siedet. — Das oben erwähnte Pentylen liefert mit Jodwasserstoff und Bleioxyd *Methylpropylcarbinol*.

Gegenüber der Ansicht von Flawitzky (5) wird das von Diesem dargestellte *Amylen* (5) mit dem Siedepunkte 25° mittelst Jodwasserstoff und Bleioxyd nach Wischnegradski (6) in einen tertiären *Amylalkohol* verwandelt, weshalb das Amylen nicht als Isopropyläthylen [CH_2=CH-CH=$(CH_3)_2$], sondern als nach der Formel $CH_2{=}C\begin{smallmatrix}CH_3\\C_2H_5\end{smallmatrix}$ zusammengesetzt zu betrachten wäre. Dieser Beweis ist indessen nach Flawitzky (7) deshalb

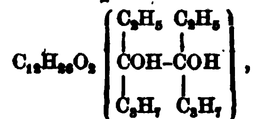
(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 293 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1875, 277. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1028 und 1599; Gazz. chim. ital. 1876, 524 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1600; Gazz. chim. ital. 1876, 524 (Corresp.); siehe auch Jahresber. f. 1875, 280. — (5) Jahresber. f. 1875, 281. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1029 (Corresp.). — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1600 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 524 (Corresp.).

hinfällig, weil durch Jodwasserstoff und Kali die Umwandlung des in Rede stehenden Amylens in das bei 35° siedende Isomere herbeigeführt wird. Flawitsky betrachtet demzufolge das bei 25° siedende Amylen als *Isopropyläthylen*. Durch wässerige Salpetersäure (2 Thl. Säure und 3 Thl. Wasser) bei *Zimmertemperatur* wird dieses in *Amylenhydrat* (1) verwandelt.

Ueber das von Wagner und Saytzeff (2) dargestellte *Amylenbromür* wurde früher (3) berichtet.

O. Völker (4) hat Seine (5) Untersuchung über das *Aethylpropylcarbinol* ausführlicher mitgetheilt. Als Nebenproduct des zur Bereitung desselben dienenden Aethylpropylketons bildet sich *Dipropylketon* [$(C_3H_7)_2CO$] vom Siedepunkte 138 bis 140°.

W. Oechsner de Coninck (6) erhielt durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf *Aethylpropylketon* (7) den schon von Völker (8) erwähnten neuen secundären Hexylalkohol, das *Aethylpropylcarbinol* (C_3H_7-CHOH-C_2H_5). Das Keton stellte Er nach Friedel durch Destillation des butters. Calciums dar und besafs dasselbe den Siedepunkt 122 bis 124°. Der neue Alkohol ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack mit dem von Völker angegebenem spec. Gew. (0·83433 bei 0° und 0·81825 bei 20°) sowie Siedep. (134° corr.). Das *Jodür* entsteht daraus mittelst Jodwasserstoff und stellt eine röthlich gefärbte, ohne Zersetzung zwischen 164 und 166° siedende Flüssigkeit, der *Essigsäureäther* (mittelst Essigsäureanhydrid bereitet) eine farblose, angenehm riechende, bei 149 bis 151° siedende Flüssigkeit dar. — Bei der Hydrogenisirung des Ketons entsteht als Nebenproduct ein Körper von der Formel :



$$C_{12}H_{26}O_2 \left\{ \begin{matrix} C_2H_5 & C_2H_5 \\ | & | \\ COH & - COH \\ | & | \\ C_3H_7 & C_3H_7 \end{matrix} \right\},$$

(1) Butlerow, dieser Bericht S. 331. — (2) Bull. soc. chim. [2] 25, 292 (Corresp.). — (3) Jahresber f. 1875, 279. — (4) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 385. — (5) Jahresber. f. 1875, 282. — (6) Compt. rend. 82, 92; Bull. soc. chim. [2] 25, 7. — (7) Friedel, Jahresber. f. 1858, 295. — (8) Jahresber. f. 1875, 282.

der den Siedepunkt 252 bis 255° besitzt und eine farblose, etwas campherartig riechende Flüssigkeit repräsentirt, welche bei —18° nicht erstarrt.

J. A. Le Bel (1) hat das *Methylamyl* (C_5H_{11}-CH_3) aus activem *Amylalkohol* (2) bereitet und zwar durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Jodmethyl und activem Jodamyl. Bei diesem Processe bildet sich stets zugleich *Diamyl* und Aethan. Das reine Methylamyl ist eine bei 60° siedende inactive Flüssigkeit.

M. und A. Saytzeff (3) erhielten durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodallyl und Dimethylketon *Allyldimethylcarbinol* $\left(\begin{matrix}C_3H_5\\(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>C\text{-}OH\right)$ mit dem Siedepunkt 119·5°. Derselbe verbindet sich mit 1 Mol. Wasser zu einem *Hydrat*, mit Brom zu einem flüssigen *Dibromid* und mit Essigsäureanhydrid zu einem *Essigäther* (Siedep. 137·5°), welcher selbst in ein Dibromid übergeführt werden kann. Durch Phosphorpentachlorid entsteht aus dem Carbinol ein *Chlorid*, das mittelst alkoholischer Kalilösung in einen bei 80° siedenden, mit *Diallyl* isomeren Kohlenwasserstoff (C_6H_{10}) übergeht, welcher letzterer ein nicht krystallisirendes *Tetrabromür* giebt. Das Allyldimethylcarbinol wird je nach den Versuchsbedingungen entweder zu Essigsäure, Kohlensäure und Aceton oder zu Ameisensäure und einer isomeren *Oxyvaleriansäure* oxydirt. Dieselbe bildet ein schwerlösliches, am Licht und in der Wärme beständiges, monoklin krystallisirendes *Silbersalz*; ein hexagonale Tafeln darstellendes *Kupfersalz*; ein in prismatischen Nadeln erscheinendes *Baryumsalz*; ein mit 12 Mol. Wasser krystallisirendes *Calciumsalz*, welches das Krystallwasser im Exsiccator verliert; ein leicht lösliche Prismen bildendes *Zinksalz*; ein nicht krystallisirendes, leichtlösliches *Bleisalz* und endlich ein schwierig

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 546. — (2) Jahresber. f. 1874, 351. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 33 und 77 (Corresp.) und 1601 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 525 (Corresp.).

krystallisirendes Natriumsalz, das sowohl in Alkohol als auch in Wasser leicht löslich ist.

F. Krafft (1) ist es eigenthümlicher Weise gelungen durch *Chlorirung* des *Hexyljodid's* aus Mannit (2) nach der früher (3) angegebenen Methode *Perchlorbenzol* zu erhalten. Das Jodid wurde in Portionen von etwa 4 g angewendet, es wurde in starken Einschmelzröhren operirt und endlich wurden nach dem Zuschmelzen der letzteren mit dem darin bereiteten Chlorjod diese successive bis auf 240° erhitzt. Es ist zweckmäfsig, für das Vorhandensein von einfach Chlorjod beim Ausgang der Operation Sorge zu tragen, welches zu gleicher Zeit entstandene kohlenstoffreiche Producte in Lösung hält. — Im Anschlusse hieran erwähnt Krafft, dafs durch Behandeln von *Trichloressigsäure* mit dreifach Chlorjod Kohlensäure und *Perchlormethan* (CCl_4), von *Propionsäure* mit demselben Medium Kohlensäure und *Perchloräthan* (C_2Cl_6) und endlich von *Isobuttersäure* in gleicher Weise neben Perchlormethan und -äthan hauptsächlich *Perchlorpropan* (C_3Cl_8) (3) vom Siedepunkte 268 bis 270° sich bilde.

M. Saytzeff (4) hat das *Diallylcarbinol* (5), entstanden durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von (2 Mol.) Jodallyl und (2 Mol.) Ameisensäureäther, ausführlicher untersucht. Die Reaction geht unter Kühlung vor sich und wird durch endliches Hinzufügen von Wasser vollendet. Das Rohproduct besteht aus *Diallyl*, geringen Mengen eines hochsiedenden Productes und Diallylcarbinol. Dieses siedet bei 151° (corr.), verbindet sich mit Brom zu einem *Tetrabromür*, mit Essigsäureanhydrid zu einem *Essigäther*, das selbst wieder ein Tetrabromür bildet, aus welchem letzteren durch essigs. Silber der Essigäther eines *fünfatomigen Alkohols* entsteht. Wird dieser verseift, so erhält man eine schwerflüchtige Verbindung. — *Diallylcarbinolchlorid* siedet bei 144° unter geringer Zersetzung,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1085. — (2) Hecht, Jahresber. f. 1878, 837. — (3) Jahresber. f. 1875, 246. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1600; Bull. soc. chim. [2] 25, 298 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1875, 287.

besitzt einen terpentinartigen Geruch und liefert mit alkoholischem Kali behandelt unter partieller Polymerisation einen bei 115° siedenden *Kohlenwasserstoff* von der Formel C_7H_{10}, welcher durch Brom in ein nicht krystallisirendes *Hexabromür* übergeht. — Durch eine Chromsäuremischung wird das Diallylcarbinol zu Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

Nach S. Cabot (1) wirkt *Schwefel* auf *Heptan* beim Siedepunkte des letzteren der Art ein, das Schwefelwasserstoff entwickelt und das Heptan zum Theil verkohlt wird.

W. Möslinger (2) hat das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* untersucht und beschreibt einige neue *Octylverbindungen*. Das betreffende Oel besteht aus Aethylbutyrat, Hexylverbindungen und Octylverbindungen höherer Fettsäuren, letzteren in vorwiegender Menge. Der *Octylalkohol* (3) wurde durch Verseifen des rohen Oels und Rectification erhalten. Mittelst Jod und amorphen Phosphor bildet sich aus demselben neben dem bekannten Octyljodid noch ein *Octylen*, das seinem spec. Gewicht (0·7217 bei 17°) und dem Siedepunkte nach (122 bis 123°) mit dem von Bouis (4) gewonnenen identisch zu sein scheint und vielleicht die Structur : CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2 besitzt; sowie *Octyläther* [$(C_8H_{17})_2O$], eine Flüssigkeit vom Siedepunkte 280 bis 282° und dem spec. Gew. 0,8050 bei 17°. Das *Octyljodid* wird übrigens zweckmäfsiger als auf beschriebene Weise durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Octylalkohol gewonnen und der Octyläther kann synthetisch durch Einwirkung von Jodoctyl auf Natriumoctylat bereitet werden, welches letztere man durch Eintragen in mit Petroleumbenzin verdünntem Octylalkohol darstellt. — *Octyläthyläther* ($\left.{C_8H_{17} \atop C_2H_5}\right>O$ aus Natriumoctylat und Jodäthyl) stellt nach der Rectification über Aetzbaryt eine

(1) Am. Chemist **7**, 20. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 998. — (3) Vgl. Zincke, Jahresber. f. 1869, 420. — (4) Jahresber. f. 1854, 581.

zwischen 182 und 184° siedende nach Reseda riechende Flüssigkeit dar mit dem spec. Gew. 0·794 bei 17°. — *Octylsulfid* [$(C_8H_{17})_2S$] erhält man durch Erwärmen von Octylchlorid mit alkoholischer Schwefelkaliumlösung am Rückflufskühler. Es ist eine bei 310° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit (spec. Gew. = 0·8419 bei 17°), welche man deshalb zweckmäfsig nicht der Rectification unterwirft, sondern aus dem Rohproduct mittelst Abdestilliren des Alkohols und Trocknen über Chlorcalcium abscheidet. Durch Salpetersäure wird das Sulfid in einen in Wasser und Kali nicht löslichen, sauerstoffhaltigen Körper verwandelt und Quecksilberchlorid verbindet sich damit zu einem krystallinischen Product. — *Octylsulfosäure* entsteht aus Octylalkohol und Schwefelsäure bei 24 stündiger Digestion und bildet ein in Alkohol wie in heifsem Wasser schwer lösliches *Baryumsalz* [$(C_8H_{17} . O . SO_3)_2Ba$], das in grofsen Blättern krystallisirt, luftbeständig ist, aber schon bei 100° sich zersetzt. *Octylsulfos. Kalium* ist eine weifse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse. — *Octylphosphin* ($C_8H_{17} . PH_2$) wird nach der Methode von Hofmann (1) mittelst Jodphosphonium (10 g), Zinkoxyd (2·5 g) aus dem Octyljodid (15 g) gewonnen. Zu dem Ende füllt man die Substanzen in Röhren ein, aus welchen die Luft durch Kohlensäure vertrieben ist und zwar derart, dafs zwischen dem Jodphosphonium und dem Zinkoxyd eine Schicht gröblich gepulverten Glases zu liegen kommt. Man erhitzt die Röhren sodann nach dem Zuschmelzen 12 bis 14 Stunden lang bei der Temperatur 160 bis 180°, zersetzt das gebildete Rohproduct mit ausgekochtem Wasser im Kohlensäurestrom und destillirt mit Wasserdampf. Das rohe in der Vorlage als Oel sich ansammelnde Phosphin wird mit conc. Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, das abgeschiedene feste *Jodhydrat*, welches käsige weifse Massen bildet, mit kaltem Petroleumäther gewaschen, abgeprefst, mit Wasser zersetzt, mit diesem destillirt, vom Wasser abgehoben, getrocknet und rectificirt. Das so gewonnene reine Octylphos-

(1) Jahresber. f. 1871, 759.

phin siedet bei 184 bis 187°, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von furchtbarem Geruche und besitzt das spec. Gew. 0·8209 bei 17°. In Wasser ist es nicht, hingegen in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Eisessig leicht löslich. Durch rauchende Salpetersäure wird es in mit Eisessig bewirkter Lösung in *Octylphosphinsäure* verwandelt, die leicht in heifsem, schwerer in kaltem Eisessig löslich ist und als eine wallrathähnliche Masse aus diesem Lösungsmittel sich abscheidet.

B. Sorokin und A. Saytzeff (1) erhielten bei der Einwirkung von Zink auf eine Mischung von Jodallyl und Essigäther *Methyldiallylcarbinol* $\left(\begin{matrix}(C_3H_5)_2\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C.OH$, das bei 158·4° (corr.) siedet. Es verbindet sich direct mit 4 Atomen Brom zu einem *Tetrabromür* und giebt mit Essigsäureanhydrid einen *Essigäther* (Siedep. 177·3°).

A. Butlerow (2) theilt Weiteres über *Diisobutylen* (3) mit. Dasselbe addirt sich mit Brom und Jodwasserstoff und liefert einen *Octylalkohol* vom Siedepunkt 146·5 bis 147·5°, wenn die Jodwasserstoffverbindung mit feuchtem Silberoxyd behandelt wird. Der Alkohol erstarrt bei — 20° zu einer weifsen krystallinischen Masse und ist auch durch das Bestreben ausgezeichnet, hartnäckig Wasser zurückzuhalten. Dieser sowohl als das Diisobutylen gehen unter dem Einflusse oxydirender Mittel, als Chromsäure und Metaphosphorsäure, in Aceton und *Trimethylessigsäure* neben Kohlensäure, Essigsäure, einer *Octylsäure* ($C_8H_{16}O_2$) und einer ketonartigen Substanz von der Formel $C_7H_{14}O$ über, wodurch die Structur des Kohlenwasserstoffs = $(CH_3)_3{-}C{=}CH{-}C{=}(CH_3)_2$ wahrscheinlich erscheint.

Derselbe (4) erhielt durch Erhitzen von *Trimethylcarbinol* mit einer Mischung von gleichen Thl. Schwefelsäure und Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 34 u. 277 (Corresp.) u. 1601 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 526 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 449 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1687 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 523 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1875, 276.. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1605 (Corresp.).

auf 100° *Diisobutylen* (1) als farblose, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 102·5°. Die *Jodwasserstoffverbindung* desselben liefert mit Silberoxyd behandelt einen bei 146·5 bis 147·5° siedenden *Octylalkohol*, welcher einen campherähnlichen Geruch besitzt und hartnäckig Wasser zurückhält. Bei 20° (?*F.*) erstarrt er, mit Chromsäure und Metaphosphorsäure oxydirt liefern sowohl der Alkohol wie das Diisobutylen die gleichen Producte, nämlich Kohlensäure, *Aceton*, *Trimethylessigsäure*, eine *Säure* von der Formel $C_8H_{16}O_2$ und ein *Keton* von der Formel $C_7H_{14}O$. Darnach kommmt dem Diisobutylen die Structur $(CH_3)_2$=C=CH-C≡$(CH_3)_3$ zu. — Dem *Diamylen* glaubt Butlerow die Constitution $(CH_3)_2$=C=CH-CH_2-C≡$(CH_3)_3$ zuschreiben zu können.

L. von Pieverling (2) berichtet über *Melissylalkohol* und einige Derivate desselben. Dieser wurde mit geringer Modification nach der von Story-Maskelyne (3) angegebenen Methode aus Carnauba-Wachs bereitet. Die Modification bestand darin, daſs das rohe Wachs, anstatt direct verseift zu werden, zunächst mit starkem Alkohol bei einer Temperatur von 20 bis 25° so lange ausgezogen wurde, als noch gefärbte Stoffe in letzteren übergingen. — Der reine Melissylalkohol bildet aus ätherischer Lösung abgeschieden kleine leichte seideglänzende weiſse Nadeln, welche in den Lösungsmitteln Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn bei gewöhnlicher Temperatur kaum, beim Erwärmen leicht löslich sind, bei 85° schmelzen, bei 84° wieder erstarren, sowohl geruch- als geschmacklos und der Formel $C_{30}H_{62}O$ gemäſs zusammengesetzt sind. — *Melissyljodür* ($C_{30}H_{61}J$) entsteht aus dem Alkohol mittelst Jod und Phosphor bei einer 150° nicht übersteigenden Temperatur und wird aus dem Rohproduct durch Auskochen mit Wasser, Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Alkohol und endlich nach Abdestilliren dieses aus dem jetzt verbleibenden Rückstand durch

(1) Jahresber. f. 1875, 276. — (2) Ann. Chem. 183, 344. — (3) Jahresber. f. 1869, 784.

Umkrystallisiren mittelst Ligroïne rein dargestellt. — *Melissylchlorür* ($C_{30}H_{61}Cl$) bereitet man durch Erhitzen des Alkohols mit Phosphorpentachlorid zu molekularen Mengen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Das mit Wasser ausgekochte Rohproduct kann durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden und zeigt sodann einen Schmelzpunkt von 64·5°, einen Erstarrungspunkt von 63·5° sowie ein dem Melissylalkohol analoges Verhalten gegen die für dieses genannten Lösungsmittel. — *Melissylsulfhydrat* ($C_{30}H_{61}SH$) gewinnt man durch Einwirkung einer concentrirten alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium auf Melissylchlorür am Rückflufskühler, indem man das Rohproduct nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol reinigt. Es stellt ein amorphes gelbliches geruch- und geschmackloses Pulver dar, das in kochendem Aether, Ligroïn und Alkohol nur spurenweise, jedoch in kochendem Benzol und Chloroform sich leicht löst. Es schmilzt bei 94·5° und erstarrt wieder bei 93°. — *Melissylamin*, wahrscheinlich ein Gemenge von Monamin, Diamin und Triamin, entsteht durch Einleiten eines Stromes trocknen Ammoniaks während 24 bis 36 Stunden in geschmolzenes Melissyljodür bei der Temperatur von 120°. — *Melissinsäure* ($C_{30}H_{60}O_2$) stellt man durch Erhitzen von Melissylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk in einer an einem Ende offenen Röhre auf 220° dar. Der Procefs wird fortgesetzt, so lange noch Wasserstoff aus der Masse entweicht, und endlich der Inhalt der Röhre mit Salzsäure behandelt. Die abgeschiedene rohe Melissinsäure löst man in Alkohol und fällt sie mit Bleiacetat, gewinnt sie aus diesem nach dem Auswaschen mit heifsem Alkohol durch Digestion mit salzsäurehaltigem Alkohol zurück und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus letzterem. So gewonnen bildet die neue Säure seideglänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop sich zu feinen Nadeln auflösen und bei 88·5° schmelzen. In Aether ist sie wenig, dagegen in kochendem Alkohol leicht löslich. *Melissins. Blei* $(C_{30}H_{59}O_2)_2Pb$ ist in Alkohol und Aether nicht, in kochendem Chloroform und Toluol hingegen löslich und krystallisirt aus letzterem in gelb-

lichen Nadeln. *Melissins. Silber* ($C_{30}H_{59}O_2Ag$) stellt weiſse, sich am Lichte leicht bräunende, zwischen 94 und 95° zu einer schwarzen Masse schmelzende Massen dar, welche sich gegen Lösungsmittel dem Bleisalze gleich verhalten. Das *Kupfersalz* bildet ein grünes Pulver, das *Kaliumsalz* löst sich in 20 Th. Wasser und krystallisirt aus Alkohol in weiſsen Nadeln, aus Aether in Schüppchen. *Melissinsäure-Aethyläther* ($C_{30}H_{59}O . OC_2H_5$), aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl bereitet, besteht aus einer weiſsen, wachsartig aussehenden Masse, die bei 73° schmilzt. *Melissinsäure-Amyläther* ($C_{30}H_{59}O . OC_5H_{11}$) kann durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die amyalkoholische Lösung der Säure erhalten werden und bildet aus Aether gereinigt bei 69° schmelzende, bei 67° wieder erstarrende, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform lösliche weiſse, glänzende Nadeln. — *Melissylcyanür* konnte nicht im reinen Zustand gewonnen werden. — Im Anschlusse an vorstehende Mittheilung erwähnt v. Pieverling das Vorkommen von *Cerylalkohol* in den Mutterlaugen der zur Bereitung des Melissilalkohols dienenden Auszüge aus Carnauba-Wachs.

Aromatische Kohlenwasserstoffe und Derivate.

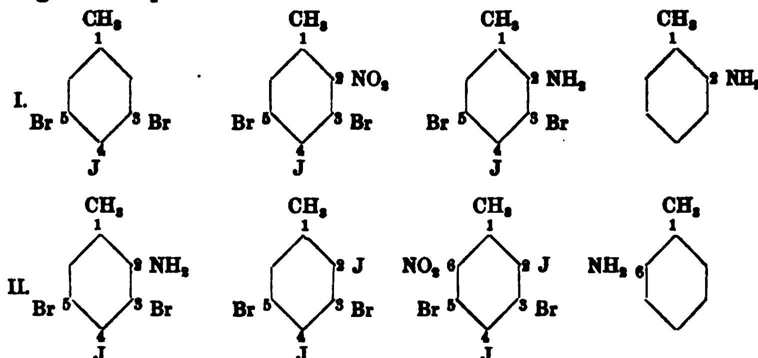
Ueber die *Constitution des Benzols* sind verschiedene Aufsätze erschienen, welche hier, da die Discussion dieser Frage nun doch einmal zeitgemäſs erscheint (1), kurz besprochen werden sollen. Hübner (2) und Ladenburg (3) erörtern zunächst Ihre Ansichten über die *Gleichwerthigkeit der Wasserstoffe im Benzol*, welche dem Letzteren (Ladenburg) zufolge längst in bejahendem Sinne entschieden ist (4). Dagegen bespricht nun Liebermann (5) die *Constitution und Bildungsweise des*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 565 und diesen Bericht : Nitrobenzoësäuren. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 157 und 485. — (3) Daselbst, 368. — (4) Jahresber. f. 1874, 360; f. 1875, 294. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1778; 1877, 77.

Oxythymochinons, woraus hervorgeht, dafs nicht, wie Ladenburg [(1) und (2)] annimmt, bei der Oxydation des Diamidothymols zu Oxythymochinon die Amidogruppen in die Chinongruppe übergehen, sondern nach Analogie des Vorgangs bei der Oxydation des Diamidonaphthols (3) die Hydroxyl- und die eine Amidogruppe zur Bildung der Chinonsauerstoffe verwendet werden. Obgleich Ladenburg gegen die Liebermann'sche Auffassung replicirt (siehe die Anmerkung), so weist doch Liebermann nach, dafs thatsächlich 1) Nitrosothymol durch *Amidothymol* in *Thymochinon* und 2) Nitrosothymol in das gewöhnliche *Dinitrothymol* und in *Oxythymochinon* übergeführt werden können. Diese letzteren Thatsachen lassen allerdings den Ladenburg'schen Beweis von der Gleichwerthigkeit zweier Wasserstoffe im Benzol hinfällig erscheinen, soweit er sich auf die besprochene Thymochinonreaction erstreckt; sie können indefs gegen denjenigen, der sich auf die Bildung *desselben* Phenols (das sich durch Brombenzol in Benzoësäure überführen läfst) aus den drei Oxybenzoësäuren stützt und der vier Wasserstoffe im Benzol nach der Ladenburg'schen Speculation gleichwerthig erscheinen läfst, nichts aussagen. — E. Wroblewsky (4) hat abermals (5) die *Toluolderivate* zur Erörterung der Constitution des Benzols einer Untersuchung unterzogen. Ausgehend vom *Dibromparatoluidin* ($CH_{3(I)}Br_{(III)}NH_{2(IV)}Br_{(V)}$) hat Er nach zwei verschiedenen Methoden *Orthotoluidin* gewonnen. I. Aus Dibromparatoluidin wird mittelst Ersetzung der Amidogruppe durch Jod ein Joddibromtoluol dargestellt und dieses mit Hülfe von rauchender Salpetersäure nitrirt zu der Verbindung $C_7H_4Br_2JNO_2$. Dieselbe *(Dibromjodnitrotoluol)* krystallisirt nach der Destillation mit Wasserdampf aus Essigsäure in grofsen flachen, bei 69° schmelzenden Nadeln. Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhält man daraus *Dibromjodamidoto-*

(1) Jahresber. f. 1874, 360; f. 1875, 294. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1778; 1877, 77; vgl. auch Ladenburg, daselbst 1877, 49. — (3) Jahresber. f. 1870, 565 u. 566. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1055. — (5) Jahresber. f. 1875, 295.

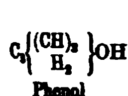
luol ($C_7H_4Br_2JNH_2$), eine aus Alkohol in bei 64° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche durch vierwöchentliche Einwirkung von Natriumamalgam in Lösung auf dem Wasserbade in *Orthotoluidin* (Schmelzpunkt des Acetylderivats 102°) übergeht. II. Das soeben beschriebene Dibromjodamidotoluol ($C_7H_4Br_2JNH_2$) wird nach der Griess'schen Reaction in *Dibromdijodtoluol* ($C_7H_4Br_2J_2$) übergeführt, eine mit Wasserdämpfen zu destillirende, in Alkohol schwer lösliche, prismatische Krystalle zeigende Verbindung vom Schmelzpunkte 68°. Rauchende Salpetersäure verwandelt dieselbe in *Dibromdijodmononitrotoluol* ($C_7H_3Br_2J_2NO_2$), welches mit Wasserdämpfen schwierig flüchtig ist und aus Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkte 129° krystallisirt. Dasselbe kann zu einem festen Amidoproduct reducirt und durch dieses mittelst anderthalbmonatlicher Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser in der Siedehitze in *Orthotoluidin* übergeführt werden. Wroblewsky giebt für beide Processe folgende resp. Schemata :



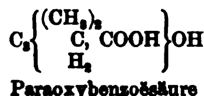
wodurch sich nach Kekulé's Hypothese die Identität der Stellungen 1, 2 und 1, 6 erweist. — Kolbe (1) veröffentlicht eine Hypothese über die *Constitution des Benzols*, welche diesem die Formel $C_3\left\{\begin{matrix}(CH)_3\\ H_3\end{matrix}\right.$ (2) beilegt und die Wasserstoffe des Benzols deshalb als ungleichwerthig betrachtet, weil zum Beispiel durch

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 347. — (2) Jahresber. f. 1869, 328.

Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol nicht eins, sondern zwei isomere Mononitrophenole entstehen. Nach dieser Ansicht hat das Benzol drei *typische* und drei *Methin*-Wasserstoffe und wird die Isomerie der Salicylsäure mit der Paraoxybenzoësäure auf die Weise erklärt, dafs beide Körper ein Phenol repräsentiren, in welchem einerseits (für Salicylsäure) eins der typischen Wasserstoffe, andererseits (für Paraoxybenzoësäure) eins der Methinwasserstoffe durch Carboxyl vertreten ist. Die Oxybenzoësäure ist dagegen nach Kolbe eine substituirte Benzoësäure und befindet sich das Hydroxyl wahrscheinlich an Stelle eins der typischen Wasserstoffatome, während noch eine vierte Oxybenzoësäure existiren kann, nämlich eine Benzoësäure, in welcher eins der Methinwasserstoffe durch Hydroxyl vertreten ist. Folgende Formeln mögen diese Ansichten wiedergeben :

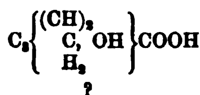

Phenol


Salicylsäure


Paraoxybenzoësäure


Benzoësäure


Oxybenzoësäure


?

E. Nölting (1) hat eine Abhandlung über die *Constitution der Benzolderivate* veröffentlicht, über deren experimentellen Theil bereits früher (2) berichtet wurde. Wir geben hier daher aufser einigen theoretischen Betrachtungen nur die von Ihm aufgestellte Tabelle, die im Allgemeinen (mit Ausnahme der Benzolsulfosäuren, deren Systematik der Armstrong'schen Tabelle (3) folgt) mit der von Körner (4) über die isomeren Diderivate des Benzols gegebenen zusammenfällt und dieselbe vervollständigt. Als Grundlage dienen die drei Phtalsäuren :

(1) Monit. scientif. [3] 6, 801 ; N. Arch. ph. nat. 57, 167. — (2) Jahresber. f. 1874, 677 und f. 1875, 621 und 623. — (3) Jahresber. f. 1875, 355 und 359. — (4) Jahresber. f. 1875, 355.

	Ortho (1 : 2)	Meta (1 : 3)	Para (1 : 4)
$\{COOH$ $\{COOH$	*Phtalsäure* Schmelzpunkt 175°	*Isophtalsäure* Schmelzpunkt über 300°	*Terephtalsäure* sublimirt, ohne vorher zu schmelzen
$\{OH$ $\{COOH$	*Salicylsäure* Schmelzpunkt 156°	*Oxybenzoësäure* Schmelzpunkt 200°	*Paraoxybenzoësäure* Schmelzpunkt 210°
$\{Cl$ $\{COOH$	*Chlorsalylsäure* Schmelzpunkt 137° aus Orthochlortoluol	*Chlorbenzoësäure* Schmelzpunkt 152·5° aus Benzoësäure	*Parachlorbenzoësäure* Schmelzpunkt 236 bis 237° aus Parachlortoluol
$\{Br$ $\{COOH$	*Bromsalylsäure* Schmelzpunkt 147 bis 148° Zincke	*Brombenzoësäure* Schmelzpunkt 158°	*Parabrombenzoësäure* Schmelzpunkt 250°
$\{J$ $\{COOH$	*Orthojodbenzoësäure* Schmelzpunkt 156 bis 157°	*Jodbenzoësäure* Schmelzpunkt 172·5° Körner; 187° Hübner	*Parajodbenzoësäure* Schmelzpunkt über 250° sublimirt gegen 230°
$\{NO_2$ $\{COOH$	*Orthonitrobenzoësäure* Schmelzpunkt 145°	*Metanitrobenzoësäure* Schmelzpunkt 141 bis 142°	*Paranitrobenzoësäure* Schmelzpunkt 236°
$\{NH_2$ $\{COOH$	*Anthranilsäure* Schmelzpunkt 144 bis 145°	*Metamidobenzoësäure* Schmelzpunkt 172 bis 174°	*Paramidobenzoësäure* Schmelzpunkt 186 bis 187°
$\{CH_3$ $\{COOH$	*Orthotoluylsäure* Schmelzpunkt 102°	*Metatoluylsäure* Schmelzpunkt 109 bis 110°	*Paratoluylsäure* Schmelzpunkt 176°
$\{CH_3$ $\{CH_3$	*Orthoxylol* aus Paraxylylsäure Fittig u. Bieber Siedepunkt 140°	*Metaxylol* aus Mesitylen, Siedepunkt 139 bis 140°	*Paraxylol* aus Parabromtoluol Schmelzpunkt 15°; Siedepunkt 136°
$\{OH$ $\{CH_3$	*Orthokresol* aus Orthotoluidin Schmelzpunkt 31·5° Siedepunkt 185 bis 186°	*Metakresol* aus Thymol, Siedepunkt 200°	*Parakresol* aus Paratoluidin Schmelzpunkt 35·5°, Siedepunkt 200°
$\{NO_2$ $\{CH_3$	*Orthonitrotoluol* aus Toluol, Hauptproduct (1) flüssig, Siedepunkt 223°	*Metanitrotoluol* aus Metanitroacettoluidin, Beilstein und Kuhlberg; Schmelzpunkt 16°, Siedepunkt 227°	*Paranitrotoluol* aus Toluol, Nebenproduct (1), Schmelzpunkt 54°, Siedepunkt 237°

(1) Nach eigenen Beobachtungen (*F.*)

	Ortho (1 : 2)	Meta (1 : 3)	Para (1 : 4)
$\{NH_2, CH_3$	*Orthotoluidin* Pseudotoluidin Rosenstiehl, Siedepunkt 198°	*Metatoluidin* Beilstein und Kuhlberg; Siedepunkt 197°	*Paratoluidin* Schmelzpunkt 45°: Siedepunkt 202°
$\{Cl, CH_3$	*Orthochlortoluol* aus Toluol, Nebenproduct, Siedepunkt 156°	*Metachlortoluol* aus Metachloracettoluidin, Wroblewsky; Siedepunkt 157°	*Parachlortoluol* aus Toluol, Hauptproduct, Schmelzpunkt 6·5°; Siedepunkt 160°
$\{Br, CH_3$	*Orthobromtoluol* aus Orthotoluidin, Siedepunkt 181°	*Metabromtoluol* Wroblewsky; Siedepunkt 182°	*Parabromtoluol* direct aus Toluol, Schmelzpunkt 28·5,° Siedepunkt 185°
$\{J, CH_3$	*Orthojodtoluol* Siedepunkt 205°	*Metajodtoluol* Siedepunkt 204°	*Parajodtoluol* Schmelzpunkt 35°, Siedepunkt 211·5°
$\{OH, OH$.	*Brenzcatechin* Schmelzpunkt 102°	*Resorcin* Schmelzpunkt 110°	*Hydrochinon* Schmelzpunkt 169°
$\{Cl, OH$	*Orthochlorphenol* Siedepunkt 175 bis 177°	*Metachlorphenol* Siedepunkt 214°	*Parachlorphenol* Schmelzpunkt 38°, Siedepunkt 218°
$\{Br, OH$	*Orthobromphenol* Siedepunkt 194 bis 195°	*Metabromphenol* Schmelzpunkt 32 bis 33°	*Parabromphenol* Schmelzpunkt 64°
$\{J, OH$	*Orthojodphenol* Schmelzpunkt 43°	*Metajodphenol* aus Dinitrobenzol, Körner	*Parajodphenol* Schmelzpunkt 91°
$\{NO_2, OH$	*Orthonitrophenol* Schmelzpunkt 45°	*Metanitrophenol* Schmelzpunkt 95 bis 96°	*Paranitrophenol* Schmelzpunkt 114°
$\{NH_2, OH$	*Orthoamidophenol* Schmelzpunkt 170°		*Paramidophenol* Schmelzpunkt 170°
$\{NO_2, NO_2$	*Orthodinitrobenzol* Schmelzpunkt 118°	*Metadinitrobenzol* Schmelzpunkt 89°	*Paradinitrobenzol* Schmelzpunkt 172°
$\{NH_2, NH_2$	*Orthophenylendiamin* Schmelzpunkt 99°	*Metaphenylendiamin* Schmelzpunkt 63°	*Paraphenylendiamin* Schmelzpunkt 140°
$\{Cl, NH_2$	*Orthochloranilin* Beilstein und Kurbatow, Siedepunkt 207°	*Metachloranilin* Siedepunkt 230°	*Parachloranilin* Schmelzpunkt 70°, Siepunkt 230°
$\{Br, NH_2$	*Orthobromanilin* Schmelzpunkt 31°	*Metabromanilin* Schmelzpunkt 18°	*Parabromanilin* Schmelzpunkt 64°

	Ortho (1 : 2)	Meta (1 : 3)	Para (1 : 4)
J, NH_2		*Metajodanilin* Schmelzpunkt 25°	*Parajodanilin* Schmelzpunkt 60°
NO_2, NH_2	*Orthonitranilin* Schmelzpunkt 70°	*Metanitranilin* Schmelzpunkt 109°	*Paranitranilin* Schmelzpunkt 146°
Cl, NO_2	*Orthochlornitrobenzol* flüssig	*Metachlornitrobenzol* Schmelzpunkt 46°	*Parachlornitrobenzol* Schmelpunkt 83°
Br, NO_2	*Orthobromnitrobenzol* Schmelzpunkt 41°	*Metabromnitrobenzol* Schmelzpunkt 56°	*Parabromnitrobenzol* Schmelzpunkt 126°
J, NO_2	*Orthojodnitrobenzol* Schmelzpunkt 49°	*Metajodnitrobenzol* Schmelzpunkt 36°	*Parajodnitrobenzol* Schmelzpunkt 171°
Cl, Cl	*Orthodichlorbenzol* Siedepunkt 179°	*Metadichlorbenzol* Siedepunkt 172°	*Paradichlorbenzol* Schmelzpunkt 53°, Siedepunkt 173°
Cl, Br			*Parachlorbrombenzol* Schmelzpunkt 67°
Cl, J	*Orthochlorjodbenzol* Siedepunkt 223°		*Parachlorjodbenzol* Schmelzpunkt 56°, Siedepunkt 227°
Br, Br	*Orthodibrombenzol* Siedepunkt 228°	*Metadibrombenzol* Siedepunkt 219°	*Paradibrombenzol* Schmelzpunkt 89°, Siedepunkt 218°
Br, J	*Orthobromjodbenzol* Siedepunkt 257°	*Metabromjodbenzol* Siedepunkt 252°	*Parabromjodbenzol* Schmelzpunkt 92°
J, J	*Orthodijodbenzol* fest, Körner	*Metadijodbenzol* Schmelzpunkt 40·5°	*Paradijodbenzol* Schmelzpunkt 129°
OH, SO_3H	*Orthoxybenzolsulfosäure* Meta-, Kekulé		*Paraoxyphenylsulfosäure*
SO_3H, SO_3H		*Metabenzoldisulfosäure*	*Parabenzoldisulfosäure*
NO_2, SO_3H	*Orthonitrobenzolsulfosäure* γ-Säure von Limpricht (1)	*Metanitrobenzolsulfosäure* α-Säure von Limpricht (1)	*Paranitrobenzolsulfosäure* β-Säure von Limpricht (1)
NH_2, SO_3H	*Orthoamidobenzolsulfosäure* γ-Säure von Limpricht	*Metamidobenzolsulfosäure* α-Säure von Limpricht	*Sulfanilsäure* β-Säure von Limpricht
Cl, SO_3H	*Orthochlorbenzolsulfosäure* aus der Amidosäure	*Metachlorbenzolsulfosäure* aus der Amidosäure	*Parachlorbenzolsulfosäure* aus Sulfanilsäure
Br, SO_3H	*Orthobrombenzolsulfosäure*	*Metabrombenzolsulfosäure*	*Parabrombenzolsulfosäure*
J, SO_3H		*Metajodbenzolsulfosäure* aus α-Amidobenzolsulfosäure, Körner	*Parajodbenzolsulfosäure* aus Jodbenzol und Schwefelsäure, Körner und Paternò

(1) Vgl. bezüglich der Sulfosäuren Jahresbericht f. 1875, 360.

Anschliefsend an Seine Untersuchungen giebt Nölting (1) noch folgende Sätze bezüglich der Bildung von *Triderivaten des Benzols*. Tritt in ein Substitutionsproduct C_6H_4AB eine dritte Gruppe ein, so weist der letzteren diejenige der bereits darin vorhandenen Gruppen den Platz an, welche den gröfsten Einflufs auf jene auszuüben vermag. Ist zum Beispiel A die Gruppe OH, so wird sie sämmtliche möglicherweise neu eintretenden Gruppen (Cl, Br, J, SO_3H, NO_2) beeinflussen, sei auch die Gruppe B, welche sie wolle (CH_3, Cl, Br, J, NH_2, NO_2, COOH, SO_3H). Ist hingegen A die Gruppe NH_2, so übt sie nur dann Einflufs auf die neu hinzukommenden Gruppen aus, wenn B eine andere als die Gruppe OH darstellt. Ist endlich A weder = OH noch = NH_2, so unterscheidet man 2 Fälle : 1) Ob A und B die Stellung 1, 4 oder 1, 2 und 2) ob dieselben die Stellung 1, 3 besitzen. Im ersteren Falle üben A und B gleichzeitig einen Einflufs auf eine dritte Gruppe C aus, im zweiten Falle findet die Substitution der Art statt, als ob Platz 3 überhaupt nicht besetzt wäre. Hat man ein 1, 4 Derivat, so tritt der neu hinzukommende Rest zuerst an Platz 2, darauf an Platz 6, endlich an 3 und 5. Liegt ein 1, 2 Derivat vor, so erhält man daraus durch Eintritt einer neuen Gruppe gewöhnlich ein Derivat 1, 2, 6 neben einem der Constitution 1, 2, 4, welche beide das Tetraderivat 1, 2, 4, 6 durch Einführung eines vierten Restes geben. — Zur Erhärtung Seiner Aussagen führt Nölting einige Beispiele an.

J. H. van't Hoff (2) kommt in einer Betrachtung über *Benzolformeln* zum Schlufs, dafs der von Ladenburg (3) vorgezogenen Prismenformel keinerlei Vorzüge vor der gebräuchlichen Kekule'schen Formel zukomme.

P. Barbier (4) hat das Verhalten einiger *Kohlenwasserstoffe gegen Hitze* studirt. Die allgemeine Methode, nach welcher Er verfuhr, bestand darin, dafs Er die betreffenden Körper

(1) In der citirten Abhandlung, 827. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1881. — (3) Theorie der aromatischen Verbindungen, Braunschweig 1876. — (4) Ann. chim. phys. [5] 7, 515.

in einem verschlossenen evacuirten Rohr, das mit einer Eisenhülle umgeben war, auf Dunkelrothgluth (540 bis 560°) erhitzte. — *Dibenzyl* verwandelt sich auf diese Weise in ein Gemenge von *Stilben* und Toluol. — Stilben giebt *Phenanthren* und Toluol. — *Tolan* erfährt keine glatte Umsetzung; es zerfällt in der Hitze unter Abscheidung kohliger Producte und Bildung von wenig Benzol. (Uebrigens gelang es Barbier, aus dem Tolan durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 180° *Stilben* zu bereiten, welches sich gegen höhere Temperatur wie das gewöhnliche verhielt.) — Von den bekannten *Ditolylen* (1) verhalten sich die aus Parabromtoluol dargestellten isomeren Verbindungen gegen Hitze gleich, indem sie dadurch vollständig zerstört werden. Ein drittes von Barbier mit *α-Ditolyl* (2) bezeichnetes, aus dem flüssigen Monobromtoluol dargestelltes Isomere verhält sich hingegen den anderen Isomeren gegenüber wesentlich verschieden; es wird bei einer Temperatur von 500 bis 600° zerlegt in ein Gemenge von Phenanthren, *Anthracen* und Toluol. — *Benzyltoluol* spaltet sich in Anthracen und Toluol. — Es wurde endlich ein neuer von Barbier erhaltener Körper, das *Phenylxylol* $\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2\text{-}C_6H_5\end{matrix}\right)$ der Einwirkung höherer Temperatur unterworfen. Dieses stellt man aus *Tolylchlorid* $\left(C_6H_4\begin{matrix}CH_3 \\ CH_2Cl\end{matrix}\right)$ und Benzol mittelst Zink (3) dar; es bildet im reinen Zustande eine farblose; zwischen 283 und 286° siedende Flüssigkeit mit dem spec. Gew. 1·01 bei 0° und aromatischem Geruch, welche durch Einwirkung heifser Bromdämpfe in *Tollylenbromid*, $[C_6H_4(CH_2Br)_2]$ sich verwandelt. Das Phenylxylol spaltet sich zwischen 500 und 600° erhitzt in Xylol, Benzol und Anthracen. — Im Anschlusse hieran erwähnt Barbier, dafs die zwischen 245 und 250° siedenden Antheile des rohen Steinkohlentheeröls im verschlossen Rohr auf 500 bis 600° erhitzt, der Hauptsache nach *Acenaphten* bilden neben einer kleinen Menge Benzol und *Naphtalin*.

(1) Jahresber. f. 1874, 359. — (2) Daselbst. — (3) Zincke, Jahresber. f. 1871, 425.

P. T. Austen (1) hat eine übersichtliche Zusammenstellung über *Bildungsweise* und *Reactionserscheinungen* aromatischer *Nitroverbindungen* veröffentlicht.

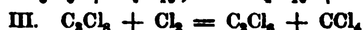
G. Ruoff (2) hat das Verhalten verschiedener *aromatischer Verbindungen zu einer erschöpfenden Chlorirung* (3) untersucht, wodurch dieselben im Allgemeinen *Perchlorbenzol* liefern, neben Salzsäure und resp. Nebenproducten. Das Chlorirungsverfahren war folgendes. Die Verbindungen wurden entweder direct oder in einem Lösungsmittel in der Kälte einem Chlorstrom ausgesetzt, unter Hinzufügung von etwas Jod, sodann im Oelbade unter fortwährendem Zuleiten von Chlor nach Umständen bis auf 200° und endlich mit überschüssigem Chlorjod in einem Glasrohr eingeschlossen allmählich von 100° an bis auf 350° erhitzt. Es ist dabei zweckmäfsig, das Glasrohr zeitweise (nach mehrstündigem Erhitzen) zu öffnen, das regenerirte Jod in Chlorjod zurückzuverwandeln und nach dem erneuerten Zuschmelzen endlich die Erhitzung so lange bei der letzterwähnten Temperatur fortzusetzen, bis sich im Rohre kein Druck mehr zeigt. Das Endproduct wurde zunächst durch Behandeln mit Natriumhydroxyd und sorgfältiges Abwaschen vom beigemengten Chlorjod befreit und sodann entsprechend weiter gereinigt. Zum Nachweis des bei dem Procefs häufig gebildeten *Perchlormethans* bedient man sich zweckmäfsig der Isocyanürreaction mit Anilin und alkoholischer Kalilauge, da das Perchlormethan hierbei genau wie sonst das Chloroform wirkt. — *Diphenylmethan* (C_6H_5-CH_2-C_6H_5) liefert Perchlormethan und Perchlorbenzol; *Diphenyltrichloräthan* [$(C_6H_5)_2$=HC-CCl_3)] (4) *Perchloräthan* und Perchlorbenzol. *Naphtalin* wurde zunächst nach Berthelot und Jungfleisch (5) mit Hülfe von Perchlorantimon in *Perchlornaphtalin* ($C_{10}Cl_8$) übergeführt. Dieses krystallisirt in gelblichen Nadeln, die leicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform, schwieriger in Alkohol und Eisessig löslich sind und den ge-

(1) Kurze Einleitung zu den aromatischen Nitroverbindungen, Winter, Heidelberg 1876. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1048 und 1483. — (3) Vgl. Krafft und Merz, Jahresber. f. 1875, 245. — (4) Baeyer, Jahresber. f. 1872, 258. — (5) Jahresber. f. 1868, 381.

läufigen Angaben entgegengesetzt bei 203° schmelzen. Durch weitere Chlorirung mittelst Chlorjod bei 350° oder leichter mittelst Antimonpentachlorid bei 280 bis 300° zerfällt es in Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol, den Gleichungen:

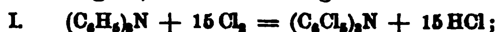


$$\text{I. } C_{10}Cl_8 + 4\,Cl_2 = C_6Cl_6 + C_4Cl_{10}\,; \quad \text{II. } C_4Cl_{10} + Cl_2 = C_3Cl_8 + CCl_4\,;$$



$$\text{III. } C_3Cl_8 + Cl_2 = C_2Cl_6 + CCl_4$$

gemäfs. *Anthracen* giebt Perchlorbenzol neben Perchlormethan, wahrscheinlich unter vorhergehender Bildung von Perchloranthracen, *Phenanthren* die gleichen Producte; *Terpentinöl* (in dem Fünffachen seines Volums Chloroform gelöst) Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol. *Diphenyl* verwandelt sich in *Perchlordiphenyl* ($C_{12}Cl_{10}$), das selbst nicht weiter zerlegt wird. Dieses schmilzt noch nicht bei 270°, sublimirt bei sehr hoher Temperatur, löst sich in Aether und Alkohol kaum, ziemlich reichlich in siedendem Benzol und Toluol und scheidet sich aus diesen Lösungen in weifsen glänzenden Krystallkörnern ab. *Azobenzol, Anilin* und *Diphenylamin* geben Perchlorbenzol, wahrscheinlich neben freiem Stickstoff. *Triphenylamin* liefert neben Perchlorbenzol noch einen zweiten, in heifsem Benzol-Alkohol löslichen stickstoffhaltigen Körper (*Perchlortriphenylamin*) von der Zusammensetzung $(C_6Cl_5)_3N$, der bei 270° noch nicht schmilzt und wahrscheinlich durch weitere Chlorirung in Perchlorbenzol übergeht, den Gleichungen:



$$\text{I. } (C_6H_5)_3N + 15\,Cl_2 = (C_6Cl_5)_3N + 15\,HCl\,;$$



$$\text{II. } 2\,(C_6Cl_5)_3N + 3\,Cl_2 = 6\,C_6Cl_6 + N_2$$

zufolge. *Tribenzylamin* geht in Perchlorbenzol neben Perchlormethan über. Die Phenole: *Phenol, Kresol, Thymol, Resorcin* bilden Perchlorbenzol neben Kohlensäure und resp.: Perchlormethan und -äthan, Perchlormethan, Perchlormethan und -äthan, Perchlormethan. Die Aether *Anisol* und *Phenethol* geben neben Perchlorbenzol und Kohlensäure resp. Perchlormethan und Perchloräthan; *Chloranil* giebt Kohlensäure, Perchlormethan und Perchlorbenzol sowie *Campher* Perchlormethan, Perchloräthan und Perchlorbenzol, wahrscheinlich neben Kohlensäure. — Zu bemerken ist endlich, dafs *Pyrogallussäure* von den untersuchten Körpern der einzige ist, welcher bei der durchgreifenden

Chlorirung trotz der Zerstörung des Moleküls *kein* Perchlorbenzol ausgiebt, sondern nur Perchloräthan neben wenig Perchlormethan bildet.

E. Gefsner (1) theilt Untersuchungen über die bei der *erschöpfenden Bromirung aromatischer Kohlenwasserstoffe* erhaltenen Producte mit. Die Reaction wird mit jodhaltigem Brom derart angestellt, dafs man dieses zunächst dem betreffenden Körper hinzutröpfelt unter Abkühlung, sodann das Einwirkungsproduct mit überschüssigem Brom in einer verschlossenen Röhre anfangs auf 80 bis 100° (so lange bis nach dem Oeffnen des Rohres nur noch wenig Bromwasserstoff entweicht), sodann von 50 zu 50 Graden steigernd endlich auf 350 bis 400° zwanzig bis dreifsig Stunden lang erhitzt. Das angewendete Brom war sorgfältig durch Schütteln mit Wasser und Destillation mit concentrirter Schwefelsäure vom beigemengten Chlor befreit. — *Benzol* liefert *Perbrombenzol* (C_6Br_6). Dasselbe krystallisirt in weifsen Nadeln, die über 310° schmelzen, sich schwierig in kochendem Ligroïn, Eisessig und Chloroform, mäfsig in siedendem Benzol und Toluol und leichter in siedendem Anilin und Terpentinöl lösen. Am besten krystallisirt es aus einer Chloroformlösung. *Toluol* liefert Perbrombenzol und *Perbrommethan*, welches letztere vom ersteren durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem es flüchtig ist, getrennt und durch die Isocyansäurereaction (2) sowie den Geruch und Schmelzpunkt (89°) erkannt wurde. *Azobenzol* geht unter Abspaltung von Stickstoff in Perbrombenzol über; *Phenol* giebt das letztere Product neben Kohlensäure; *Naphtalin* bildet *Hexabromnaphtalin* ($C_{10}H_2Br_6$). Dieses löst sich weder in Alkohol noch Aether, ziemlich in heifsem Benzol, Toluol, Chloroform und Anilin und krystallisirt sowie sublimirt in feinen Nadeln, welche bei 245 bis 246° schmelzen, bei 200 bis 195° erstarren und unzersetzt flüchtig sind. *Diphenylamin* wird in zwei Producte übergeführt,

(1) Deutsch ch. Ges. Ber. 1876, 1505. — (2) Siehe den vorhergehenden Artikel.

das *Oktobromdiphenylamin* und das *Dekabromdiphenylamin*. Ersteres [$(C_6HBr_4)_2NH$] bildet sich bei 250° und besteht aus Prismen vom Schmelzpunkte 302 bis 305°, die sich ziemlich in Benzol, Toluol und Chloroform lösen. Letzteres [$(C_6Br_5)_2NH$] bildet sich bei 350° und stellt weiſse feine, bei 310° noch nicht schmelzende, in Benzol, Toluol und Chloroform wenig, in Alkohol und Aether so gut wie unlösliche Nadeln dar. — Zu dieser wie der vorhergehenden Abhandlung macht V. Merz (1) einige Bemerkungen.

E. Ador und H. Rilliet (2) haben Ihre Untersuchungen über die *Halogenadditionsproducte* (3) etwas ausführlicher mitgetheilt. Sie schlieſsen daran eine Untersuchung über die Einwirkung von Brom auf Mononitrobrombenzol (1, 4) und (1, 2). Ersteres, vom Schmelzpunkt 125° (4) wurde (10 g) mit Brom (9 g) während 48 Stunden auf 200 bis 250° erhitzt; das so gewonnene Product zerlegte sich durch fractionirte Krystallisation in drei Körper, von denen der eine bei 160° (Schmelzpunkt des Tetrabrombenzols nach Ador und Rilliet = 160°), der zweite bei 116° (Schmelzpunkt des aus Tribromanilin erhaltenen Tribrombenzols = 118·5°) und der dritte bei 89° (Schmelzpunkt des Paradibrombenzols) schmolz. Daneben fand sich unverändertes (1, 4) Mononitrobrombenzol. Ganz *dieselben* Producte entstehen nun auch durch Erhitzen von (1, 2) Mononitrobrombenzol mit (2 Mol.) Brom auf 250°. — Durch Behandeln von 2 g Nitrobrombenzol mit 5 g Benzoësäure und 6 g Brom im verschlossenen Rohr bei 240° während 6 Stunden bildet sich *Tetrabrombenzol* vom Schmelzpunkte 95° neben *Tribrombenzol* (160° Schmelzpunkt) und *Mononitrodibrombenzol* (Schmelzpunkt 56 bis 58°).

W. Smith (5) hat beobachtet, daſs wenn *Colophonium* mit überhitztem Wasserdampf bei verhältniſsmäſsig niedriger Temperatur destillirt wird, dadurch *Benzol* in nicht unbeträchtlicher

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1228. — (2) N. Arch. ph. nat. 55, 268. — (3) Jahresber. f. 1875, 297. — (4) Jahresber. f. 1875, 358. — (5) Chem. Soc. J. 1876, 2, 29.

Menge entsteht und dafs durch die gleiche Operation *Toluol* gebildet wird, wenn die dabei zur Geltung kommende Temperatur eine höhere ist.

B. Aronheim (1) erhielt durch Einwirkung von *Zinnchlorid auf Benzol* unter Reduction des Chlorids zu Zinnchlorür *Diphenyl*.

W. R. H. (2) constatirte, dafs weder *Natrium* noch *Kalium* oder *Zink* irgend eine Wirkung auf *Benzol* ausüben.

H. Abeljanz (3) theilt Weiteres über *Benzolkalium* (4) mit. Dieses bildet sich durch Erhitzen von wasserfreiem Benzol mit blankem Kalium in zugeschmolzenen Röhren auf 230 bis 250°. Dasselbe stellt eine blauschwarze Masse dar, die an der Luft sich fast augenblicklich entzündet und in Benzol unlöslich ist. Uebergiefst man es mit Benzol und setzt darnach Aethylbromür hinzu, so entweicht *Aethylen* und es hinterbleibt nach Vollendung der Reaction im Wasserbade eine braunrothe Masse. Diese besteht neben unverändertem Benzolkalium der Hauptsache nach aus *Diphenylbenzol* [$(C_6H_5)_2C_6H_4$] (5), welches aus dem Rohproduct durch Ausziehen mit siedendem Benzol, Abdestilliren des letzteren, Destilliren des so gewonnenen Rückstandes im Kohlensäurestrom und Umkrystallisiren des Destillats, anfänglich aus Alkohol, später aus Benzol erhalten wurde. Aufser an seinen Eigenschaften wurde das Diphenylbenzol noch an seiner Ueberführbarkeit in Paradiphenylcarbonsäure (6), in deren Aether und in Terephtalsäure erkannt. — Neben dem Diphenylbenzol entsteht bei der erwähnten Reaction noch ein Oel, das sich als Vorlauf der Destillation ansammelte und der Analyse zufolge aus einem Kohlenwasserstoff C_6H_8 vom Siedepunkt 222° bestand. — Durch Zersetzung mittelst Wasser unter einer Benzolschicht wird aus dem Benzolkalium aufser Diphenylbenzol als Hauptproduct noch *Diphenyl* und der Kohlenwasserstoff C_6H_8 gebildet. — Nach Obigem glaubt Abeljanz

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1898. — (2) Chem. News 34, 24. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 10. — (4) Jahresber. f. 1872, 360. — (5) Riese, Jahresber. f. 1870, 559. — (6) G. Schultz, Jahresber. f. 1873, 685.

für das Benzolkalium, welches sich direct nicht analysiren läfst, die Formel $C_6H_5K + C_6H_4K_2$ aufstellen zu dürfen.

F. Beilstein und A. Kurbatow (1) theilen Weiteres über *Dichlorbenzole* (2) mit. Das durch Chloriren von Benzol erhaltene flüssige Dichlorbenzol, welches zum gröfsten Theil aus Orthoderivat besteht, kann von dem verunreinigenden Paraderivat zweckmäfsig auf die Weise befreit werden, dafs man es mit käuflicher rauchender Schwefelsäure zwei Tage lang auf 210° erhitzt, wodurch letzteres zurückbleibt, während das Orthodichlorbenzol sich in eine Sulfosäure verwandelt. Diese läfst sich mittelst des Baryumsalzes rein gewinnen und durch Destillation zu *Orthodichlorbenzol* zerlegen vom Siedepunkte 179°. — *Metadichlorbenzol* stellt man auf folgende Weise dar. Es wird zunächst *Dichloracetanilid* bereitet durch Auflösen von 1 Thl. Acetanilid in 4 Thl. 90procentiger Essigsäure und Einleiten von trockenem Chlorgas in diese Lösung, bis der Apparat um 1·05 Thl. an Gewicht zugenommen hat. Kalt gestellt scheidet sich aus dem Gemisch das Dichloracetanilid ab, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol, nachdem es zuvor von etwa beigemengtem Dichloranilin mittelst Destillation im Wasserdampf befreit worden ist, gereinigt werden kann. Der neue Körper bildet bei 143° schmelzende Rhomboëder, welche durch Natriumhydroxyd in freies *Dichloranilin* zerlegt werden, das aus verdünntem Weingeist in bei 63° schmelzenden, bei 245° (corr.) siedenden Nadeln krystallisirt. Die *Chlorwasserstoffverbindung* desselben ($C_6H_3Cl_2NH_2 . HCl$) bildet Nadeln, die hieraus durch concentrirte Schwefelsäure gewonnene *Schwefelsäureverbindung* hat die Formel $(C_6H_3Cl_2NH_2)_2H_2SO_4$ (?). Leitet man in das mit absolutem Alkohol übergossene *Dichloranilin* salpetrige Säure, erhitzt zum Kochen und fällt mit Wasser, so gewinnt man flüssiges *m-Dichlorbenzol*. Dieses siedet bei 172° (corr.), hat das spec. Gewicht 1·307 bei 0° und liefert beim Auflösen in rauchender Salpetersäure nur ein einziges Nitroderivat

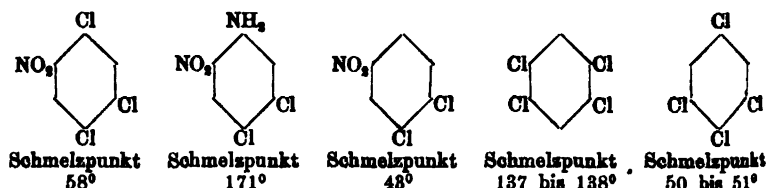
(1) Ann. Chem. 182, 94. — (2) Jahresber. f. 1875, 666; f. 1874, 368.

($C_6H_3Cl_2NO_2$), das aus Alkohol in langen, bei 33° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure das Dichloranilin regenerirt. Beim Behandeln des m-Dichlorbenzols mit rauchender käuflicher Schwefelsäure bei 230° entsteht *m-Dichlorbenzolsulfosäure*, deren *Baryumsalz* [$(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ba + H_2O$] kurze dicke Nadeln bildet, die das Krystallwasser erst bei 185° verlieren und von denen 1·813 Thl. (wasserfrei) in 100 Thl. Wasser bei 14° löslich sind. Das *Bleisalz* [$(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 3\,H_2O$] bildet Büschel aus glänzenden kleinen Nadeln, von denen 2 Mol. Wasser über Schwefelsäure entweichen. Das kurze breite Nadeln bildende *Calciumsalz* [$(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ca + 2\,H_2O$] ist in Wasser leicht löslich und verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure nicht.

Dieselben (1) berichten über *Tetrachlorbenzole*. Das *unsymmetrische* Tetrachlorbenzol erhielten Sie aus dem gewöhnlichen Trichloranilin [$C_6H_2(NH_2)_{[1]}\,Cl_{[2]}\,Cl_{[3]}\,Cl_{[5]}$] mittelst Ueberführen in das Platindoppelsalz der Diazoverbindung und Glühen desselben mit Soda. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwierig löslich ist, in Nadeln vom Schmelzpunkte 50 bis 51°, es siedet bei 246° und löst sich leicht in Benzol, leichter in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure geht es in *Tetrachlornitrobenzol* über, das in Nadeln krystallisirt, sich leicht in Schwefelkohlenstoff, Benzol sowie heißem Alkohol löst und bei 20 bis 22° schmilzt. — Das gewöhnliche Tetrachlorbenzol (2) ist nach Beilstein und Kurbatow ein *symmetrisches* Benzolderivat. Man erhält nämlich dasselbe auf obige Weise aus dem Trichloranilin (Schmelzpunkt 94 bis 95°), welches aus dem gewöhnlichen unsymmetrischen Trichlorbenzol (Schmelzpunkt 16° C_6H_3, $Cl_{[1]}Cl_{[3]}Cl_{[4]}$) dargestellt wird und die Constitution C_6H_2, $NH_{2[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Cl_{[5]}$ besitzt. Um die letztere noch exact zu beweisen, wurde das entsprechende Nitroderivat (C_6H_2,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 579. — (2) Jungfleisch, Jahresber. f. 1865, 519.

$NO_{2[1]}Cl_{[2]}Cl_{[4]}Cl_{[5]}$) mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, wodurch ein *Dichlornitranilin* entstand, das nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren aus Benzol lange rothe, bei 171° schmelzende Nadeln bildete. Diese lösen sich leicht in Alkohol, schwierig in Benzol und fast nicht in Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn; auch in concentrirter Salzsäure lösen sie sich ohne Veränderung auf und können aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen werden. Behandelt man dieses Dichlornitranilin mit salpetriger Säure und Alkohol, so geht es in *Mononitroorthodichlorbenzol* (1) über, welches eine bekannte Constitution (C_6H_3, $NO_{2[1]}Cl_{[4]}Cl_{[5]}$) besitzt. Das nach Beilstein und Kurbatow dargestellte symmetrische Tetrachlorbenzol schmilzt bei 137 bis 138° und siedet bei 243 bis 246°. Erhitzt man es mit Salpetersäure, so liefert es neben dem bekannten Nitroderivat ($C_6HCl_4NO_2$) vom Schmelzpunkt 98° ansehnliche Mengen von *Chloranil*, während das unsymmetrische oben erwähnte Tetrachlorbenzol davon nichts giebt. — Den hier besprochenen Körpern kämen darnach folgende graphische Formeln zu:



W. Körner und G. Monselise (2) beschreiben das *α-(Meta-)dicyanbenzol* $C_6H_4(CN)_2$ als fadenförmige, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 156°, das *β-(Para-)dicyanbenzol* als große flache glänzende Nadeln, die sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig lösen, bei 222° schmelzen und schon bei 153° zu sublimiren beginnen. H. Limpricht (3) giebt die Schmelzpunkte noch etwas tiefer an, nämlich bei resp. 150 und 215°. Er erhielt die Metaverbindung in sehr kleinen,

(1) Jahresber. f. 1874, 371. — (2) Dieser Bericht, Benzoldisulfosäure. — (3) Dieser Bericht, Amidosulfobenzolsäuren.

zu Warzen vereinigten Nadeln, die Paraverbindung in Nadeln oder gröfseren Prismen, welche sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig und heifsem Benzol lösten.

J. A. Roorda Smit (1) hat die Versuche über die Einwirkung von *saurem schwefligs. Ammon* auf *Nitrobenzol* (2) etwas ausführlicher veröffentlicht.

C. Bodewig (3) untersuchte die Krystallformen sowie die optischen Eigenschaften der isomeren *Dinitrobenzole.* — Ortho- und Paradinitrobenzol haben ein monosymmetrisches Krystallsystem, das Metadinitrobenzol krystallisirt im rhombischen System in dünnen Tafeln nach $\infty \bar{P} \infty$ ohne Endflächen. Das Achsenverhältnifs des *Paradinitrobenzols* ist gleich a : b : c = 2·0383 : 1 : 1·0432 (β = 87°42′); dasjenige des *Orthodinitrobenzols* gleich a : b : c = 0·6112 : 1 : 0·5735 (β = 67°53′). Daraus erhellt, dafs diese isomeren Körper noch einigermafsen ähnliche Krystallformen besitzen, wenn dieselben auch nicht auf einander zurückgeführt werden können; welches Resultat im Einklang steht mit den Untersuchungen von Groth, wonach bei den Benzolderivaten der Eintritt der Nitrogruppe für Wasserstoff nur eine mäfsige Aenderung der Krystallform bedingt. Die Wahrscheinlichkeit dieses Satzes wurde durch die Krystallmessung des *Metachlornitrobenzols* (4) noch erhöht, welches wie das Metadinitrobenzol rhombisch krystallisirt und das Axenverhältnifs a : b : c = 0·5608 : 1 : 0·4975 zeigt.

P. Hepp (5) erhielt *Trinitrobenzol* [$C_6H_3(NO_2)_3$] durch Einschliefsen von je 2 g Metadinitrobenzol (87° Schmelzpunkt) mit je 20 g eines Gemisches von 2 Vol. krystallisirter rauchender käuflicher Schwefelsäure und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure in starke Röhren und Erhitzen der letzteren anfänglich 1 Tag lang auf 80°, später 2 bis 3 Tage lang auf 130 bis 140°. Nach dem Eingiefsen des Röhreninhalts in Wasser wird die neue Substanz durch Umkrystallisiren des entstandenen Nieder-

(1) Arch. néerland. (1875) **10**, 328. — (2) Jahresber. f. 1875, 745. — (3) Pogg. Ann. **158**, 239; vgl. auch diesen Bericht S. 2. — (4) Laubenheimer, Jahresber. f. 1875, 366. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 402.

schlags aus Alkohol oder Essigsäure rein erhalten. Das Trinitrobenzol krystallisirt aus Alkohol in weifsen Blättchen oder Nadeln vom Schmelzpunkt 121 bis 122°. In Wasser und kaltem Alkohol ist es wenig, in Aether und heifsem Alkohol leichter löslich.

A. Laubenheimer (1) hat über das *Chlordinitrobenzol* (2) Weiteres berichtet. Zur Darstellung desselben werden je 40 g Metachlornitrobenzol mit 200 g rother rauchender Salpetersäure und 200 g conc. Schwefelsäure am Rückflufskühler 25 Minuten lang nach Vollendung der ersten Reaction gekocht. Nach dem Eingiefsen des Rohproductes in Wasser wird die abgeschiedene gelbe Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Chlordinitrobenzol kann in vier physikalisch *isomeren Modificationen* erhalten werden, die sich sämmtlich in einander überführen lassen und von denen drei fest sind, die vierte flüssig ist. *α-Modification* entsteht auf die Weise, dafs man das Rohproduct in wenig warmem Alkohol löst, erkalten läfst und die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle unter mehrfacher Wiederholung dieser Operationen durch Abtropfenlassen, Absaugen und Abpressen vom anhängenden Oele befreit. Die anfänglich nadelförmigen Krystalle verwandeln sich dadurch in die in Rede stehende Modification, welche grofse dicke Prismen bildet. In gröfserer Menge und sehr gut ausgebildet erhält man diese, wenn man geschmolzenes Chlordinitrobenzol mit dem gleichen Thl. Aether vermischt, erkalten läfst, einen Krystall der α-Modification in das Gemisch hineinlegt und den Aether davon langsam verdunsten läfst. Nach Mittheilungen von C. Bodewig sind diese Krystalle monoklin von den beobachteten Formen :

$$a = \infty P \infty ;\quad p = \infty P ;\quad l = P\infty ;\quad C = 0P$$
$$(100)\qquad (110)\qquad (011)\qquad (001)$$

Axenverhältnifs $a : b : c = 1{\cdot}8878 : 1 : 0{\cdot}9810$

$\gamma = 114^{0}14'$.

Die oft zolllangen Krystalle sind Zwillinge des monoklinen Systems nach ∞P∞. Dieselben sind stets nur an einem Ende aus-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 760. — (2) Jahresber. f. 1875, 367.

gebildet und besitzen eine vollkommene Spaltbarkeit nach 0P. Die Ebene der optischen Aschen ist senkrecht zur Symmetrieebene. Die erste Mittellinie bildet für mittlere Farben mit der Normalen auf 0P einen ungefähren Winkel von 6°. Die scheinbaren Achsenwinkel in Luft, gemessen an Spaltungsplatten sind für:

Li (Roth)	Na (Gelb)	Tl (Grün)
44°16′	45°31′	46°56′.

Die Doppelbrechung des Körpers ist sehr stark und negativ und besitzt er den Schmelzpunkt 36·3°. *β-Modification* erhält man aus der α-Modification, wenn man eine gröſsere Quantität der letzteren durch Eintauchen in 39 bis 40° warmes Wasser vollständig schmilzt und das Gefäſs darauf erkalten läſst. Auch kann sie durch Umkrystallisiren der α-Modification, wenn diese längere Zeit aufbewahrt wurde, aus Alkohol oder noch besser durch Vermischen von geschmolzenem Chlordinitrobenzol mit Aether, Einlegen eines Krystalls der β-Modification ins Gemisch und Verdunstenlassen des Aethers gewonnen werden. Dieselbe bildet monokline harte und spröde Prismen, die nach Mittheilungen von C. Bodewig ohne nachweisbare Spaltbarkeit (im Gegensatz zu der α-Modification) sind, das Achsenverhältniſs $a : b : c = 0{\cdot}6249 : 1 : 0{\cdot}5600$ ($\gamma = 91°27'$) zeigen und in den beobachteten Formen:

$$p = \infty P;\quad l = \mathrm{P}\!\!\!\!\;\;\infty;\quad q = -\mathrm{P}\!\!\!\!\;\;\infty;\quad 0 = -P$$
$$(110)\qquad (011)\qquad (101)\qquad (111)$$

auftreten. Bezüglich des optischen Verhaltens ist zu erwähnen, daſs die Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen schief stehen. Die β-Modification schmilzt bei 37·1°. *γ-Modification.* Dieselbe krystallisirt aus der wässerigen Flüssigkeit aus, welche durch Eingieſsen in Wasser von rohem Chlordinitrobenzol entsteht, nachdem der gröſste Theil des letzteren sich als allmählich erstarrendes Oel abgeschieden hat. Aus den beiden vorbesprochenen Modificationen läſst sie sich dadurch gewinnen, daſs man dieselben einige Zeit (bis vier Wochen) aufbewahrt und aus der α-Modification auſserdem sofort, daſs man sie bei 36·3°

schmilzt und sodann erkalten läfst. Durch Einwerfen eines Krystalls der α-Modification, der durch längeres Liegen opak geworden, gepulvert, bei 38·8° geschmolzen und wieder erstarrt war, in geschmolzenes Chlordinitrobenzol lassen sich gröfsere Mengen der γ-Modification darstellen. Diese bildet dünne glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 38·8°, welche auch nach längerem Aufbewahren nicht trübe werden (zum Unterschiede von den beiden anderen Modificationen, bedingt durch den Uebergang in die γ-Modification). Nach Mittheilungen von C. Bodewig gehören die Krystalle derselben dem rhombischen System an und besitzen Spaltbarkeit. Bezüglich ihres optischen Verhaltens ist zu bemerken, dafs die Ebene der optischen Achsen für Roth, Grün und Gelb zusammenfallen, während jene für Blau senkrecht zu diesen steht. Die optischen Achsenwinkel in Luft betragen :

Li (Roth)	Na (Gelb)	Tl (Grün)
55°42′	47°17′	36°16′.

Die Doppelbrechung ist mäfsig und positiv. *Flüssige Modification.* Wird die bei 37·1° schmelzende β-Modification innerhalb eines Capillarröhrchens in eine gröfsere Menge von 42° warmen Wassers gebracht und mit derselben durch Zimmertemperatur abgekühlt, so erstarrt sie nicht wieder und bildet dadurch die flüssige Modification.— Die Ueberführung der Modificationen ineinander geschieht durch Schmelzen der Substanz und Hineinwerfen eines Krystalls der zu wünschenden Modification in die erstarrende Masse. — Auch das *Metachlornitrobenzol* (1) existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen. Die eine ist die gewöhnliche vom Schmelzpunkte 44·2°, die andere erhält man durch Erhitzen der ersteren über ihren Schmelzpunkt. Um davon eine gröfsere Menge darzustellen, hat man das Metachlornitrobenzol mit etwas Nitrobenzol zu versetzen, unter Wasser zu schmelzen und in die auf 20° erkaltete Schmelze ein an beiden Enden offenes, von der zweiten Modification enthaltendes Capillarrohr einzulegen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 766; Jahresber. f. 1875, 366.

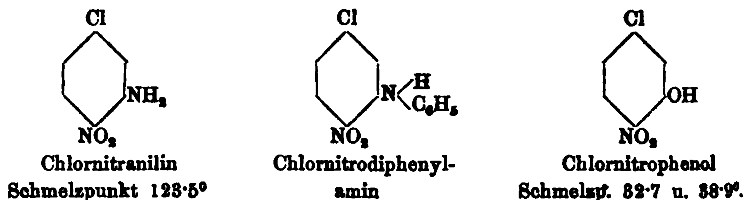
Dadurch bilden sich dünne, glänzende, concentrisch gruppirte Nadeln, die bei 23·7° schmelzen, aber beim Liegen nach einer halben Stunde schon opak werden und in die bei 44·2° schmelzende Modification übergehen. Beim Drücken der Krystalle geht dieser Uebergang sofort vor sich. — Bezüglich der von Laubenheimer gegebenen, obige Thatsachen erklärenden *Theorie der physikalischen Isomerie* vergleiche den physikalischen Theil dieses Berichts (1). — Um die Constitution des Chlordinitrobenzols aufzuklären hat Laubenheimer (2) das Verhalten dieses Körpers gegen verschiedene Medien untersucht und *Derivate* desselben dargestellt. Durch Einwirkung von Natriumhydroxyd zerfällt das Chlordinitrobenzol eigenthümlicherweise in *Chlornitrophenol* unter Bildung von Natriumnitrit [$C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaOH = C_6H_3Cl(NO_2)(OH) + NaNO_2$]. Um das Phenol zu gewinnen, kocht man je 10 g Chlordinitrobenzol mit 400 cbcm wässeriger Natronlauge von 1·13 spec. Gew. am Rückflufskühler 2 bis 3 Stunden lang, läfst erkalten und scheidet von dem ausgefallenen Chlornitrophenolnatrium einen gelben Köper (derselbe ist seinem Verhalten nach [Schmp. 120°] Monochlorchinon) durch Schütteln mit Aether ab. Das Natriumsalz wird darauf mit der zurückgestellten Mutterlauge vermischt, das Gemisch mit Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Neben wenig Blausäure verdichtet sich im Destillat mit den Wasserdämpfen das Phenol, während im Rückstande ein Harz verbleibt. Das Phenol kann durch viermaliges Umkrystallisiren des Natriumsalzes, Zersetzen mittelst Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden. Das reine Chlornitrophenol krystallisirt aus Wasser in feinen citronengelben Prismen, welche in Wasser schwer, in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslich sind. Es sublimirt leicht bei niederer Temperatur und existirt in zwei physikalisch isomeren Modificationen, von denen die eine bei 38·9°, die andere bei 32·7° schmilzt. Die erstere ist die gewöhnlichere, die letztere

(1) S. 376. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 768 und 1826.

erhält man dadurch, dafs man die in einem Capillarrohr bei 38·9° geschmolzene Substanz mit Wasser abkühlt. Erhitzt man nun wieder, so schmilzt sie bereits bei 32·7°. Diese bei letzterer Temperatur schmelzende Modification verwandelt sich indefs beim Liegen in einigen Tagen wieder in die bei 38·9° schmelzende. — *Chlornitrophenolnatrium* [$C_6H_3Cl(NO_2)(ONa)$], in erwähnter Weise dargestellt, krystallisirt aus Wasser in scharlachrothen, concentrisch gruppirten, glänzenden langen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter, sowie auch in Alkohol löslich sind. — *Chlornitrophenolkalium* bildet scharlachrothe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. — *Chlornitrophenolbaryum* [$(C_6H_3ClNO_2 . O)_2Ba + H_2O$] stellt feine glänzende scharlachrothe, das *Calciumsalz* canariengelbe Nädelchen, das *Bleisalz* einen orangegelben Niederschlag, das *Silbersalz* zinnoberrothe Nädelchen dar. — Uebergiefst man das Chlordinitrobenzol (57 g) mit *Anilin* (80 g) und läfst einige Stunden stehen, so löst sich Alles zu einem nach vier Tagen erstarrenden Gemisch. Der nach 14 Tagen völlig erhärtete Krystallbrei wird mit Alkohol zerrieben, darauf einmal mit kalter verdünnter Salzsäure ausgezogen, wodurch etwas Amidoazobenzol, Anilin und Phenol entfernt werden, und sodann mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgekocht. Auf diese Weise trennt man das der Hauptsache nach nun aus *Chlornitrodiphenylamin* und salzs. *Amidoazobenzol* bestehende Gemisch derartig, dafs letztere Verbindung in Lösung geht und beim Erkalten derselben in stahlblau glänzenden Nädelchen auskrystallisirt. Das hinterbliebene Chlornitrodiphenylamin $\left(C_6H_3Cl . {NO_2 \atop C_6H_5}{>}NH\right)$ ist nach zweimaligem Umkrystallisiren rein. Aus Alkohol, in welchem es bei gewöhnlicher Temperatur schwierig, in der Siedehitze leichter löslich ist, fällt es in langen glänzenden alizarinrothen Nadeln nieder, die bei 108·5° schmelzen und auch in Aether, Schwefelkohlenstoff und Eisessig löslich, hingegen unlöslich in Wasser sind. Uebergiefst man eine Spur in käuflicher salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure gelösten Chlornitrodiphenylamins mit ein wenig Wasser, so erhält man eine prachtvoll rothviolett gefärbte Flüssigkeit. Fügt man zu dem

Amin soviel Eisessig, daſs ein dünner Brei entsteht, trägt sodann salpetrigs. Kalium ein, bis Alles gelöst und die Flüssigkeit gelb geworden ist und gieſst endlich diese in Wasser, so erhält man einen Niederschlag von *Chlornitrodiphenylnitrosamin* $\left(\begin{matrix}C_6H_3Cl(NO_2)\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N(NO)\right)$. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, leichter in Benzol. Aus diesem krystallisirt es in flachen Nadeln, aus Alkohol in gelben sechsseitigen Blättchen. Der Schmelzpunkt des Körpers ist gleich 110·5° (nicht corr.). — Zinn und Salzsäure erzeugen aus dem Dinitrochlorbenzol *Chlorphenylendiamin* [$C_6H_3Cl(NH_2)_2$], welches aus Wasser in rautenförmigen farblosen Blättchen krystallisirt und bei 72° schmilzt. Die Reaction wird zweckmäſsig auf die Weise angestellt, daſs man das Dinitrochlorbenzol mit conc. Salzsäure übergieſst und in das Gemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Zinn nach und nach einträgt, bis die anfangs grünschwarz gefärbte Flüssigkeit wieder hell geworden ist. Nach Entfernung des Zinns durch Schwefelwasserstoff wird sodann die mit Aetznatron übersättigte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und das durch Verdunsten des letzteren vom Auszug erhaltene Diamin durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser mit Hülfe von Thierkohle gereinigt. Das Chlorphenylendiamin ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig; seine wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, beim Kochen des Silberniederschlages mit Wasser wird Silber abgeschieden. Die Salze der Base sind in Wasser leicht löslich und färben sich an der Luft roth. Versetzt man die Lösung des salzs. Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht eine intensiv roth gefärbte Flüssigkeit und ein amorpher braunrother Niederschlag. — Das Dinitrochlorbenzol reagirt auch mit anderen aromatischen *Aminen*, sowie Aminen der Fettreihe und *Amiden* (Harnstoff). Uebergieſst man es mit Isocyansäureäther (aus cyans. Kali und äthylschwefels. Natrium) in der Kälte, so erstarrt das Gemisch in kurzer Zeit zu einer aus glänzenden gelben Nadeln bestehenden Krystallmasse. — Endlich hat A. Laubenheimer noch das Chlordinitrobenzol gegen *Ammoniak* reagiren

lassen, wodurch ein Chlornitranilin entstand. Zu dem Ende leitet man in eine Lösung von 70 g Chlordinitrobenzol in 350 cbcm absoluten Alkohols Ammoniak bis zur Sättigung ein und läfst das Ganze neun Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Darnach wird das Ganze in Wasser gegossen, der entstandene Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die wässerige Lösung enthielt Ammoniumnitrit, der aus Alkohol gereinigte Körper bestand aus dem *Chlornitranilin*, das in chromgelben langen sehr dünnen glänzenden Blättchen krystallisirte und bei 123·5° schmolz (1). Durch Zersetzung mittelst Aethylnitrit lieferte es *Paranitrochlorbenzol* (Schmp. 83°), welches letztere durch Zinn und Salzsäure in das bei 69·5° schmelzende oktaëdrische *Chloranilin* übergeführt werden konnte. — Aus obigem Verhalten des Chlordinitrobenzols erhellt, dafs demselben die Constitution : $C_6H_3Cl_{[1]}NO_{2[3]}NO_{2[4]}$ zukommt. Seine oben erwähnten Derivate würden demnach folgende respect. Constitution besitzen :



Chlornitranilin Schmelzpunkt 123·5° | Chlornitrodiphenylamin | Chlornitrophenol Schmelzp. 82·7 u. 88·9°.

— Die eigenthümliche Thatsache, wonach (siehe oben) das Chlordinitrobenzol durch Ammoniak in ein Chlornitranilin, sowie durch Natron in Chlornitrophenol übergeführt wird (2), hat Laubenheimer veranlafst, das *Orthodinitrobenzol* (3) in seinem Verhalten gegen Natriumhydroxyd und Ammoniak zu untersuchen. Kocht man Orthodinitrobenzol vom Schmelzpunkt 117° mit reiner Natronlauge von 1·055 spec. Gewicht, so löst es sich mit Entwickelung von Ammoniak leicht auf unter Bildung von *Ortho-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 351 und 666; Beilstein und Kurbatow, diesen Bericht : Amine. — (2) Körner, Jahresber. f. 1875, 353 und Austen, dieser Bericht S. 384. — (3) Jahresber. f. 1875, 331.

nitrophenolnatrium neben salpetrigs. Natrium. Das aus dem Phenolsalz abgeschiedene *Orthonitrophenol* reinigt man durch Destillation im Wasserdampfstrome und Ueberführen in das Baryumsalz [$(C_6H_4 . NO_2 . O)_2Ba$], wonach es, aus diesem ausgefällt, einen bei 44·8° schmelzenden citronengelben Körper darstellt. Ueber das Verhalten des Orthodinitrobenzols gegen Ammoniak wird später berichtet werden.

P. T. Austen (1) theilt das Verhalten von *Dinitrobrombenzol* gegen einige Reagentien mit. — Wasser greift dasselbe selbst bei 220° im zugeschmolzenen Rohr nur wenig an; durch Kaliumnitrit beim Erhitzen auf 100° unter Hinzufügung von verdünntem Alkohol wird daraus *Dinitrophenolkalium* [$C_6H_3(NO_2)_2OK$] gebildet. Benzol oder Toluol und Zinkstaub greifen es selbst bei 100° nicht an; Natriumacetat endlich zersetzt sich damit, wenn es bei Gegenwart von verdünntem Alkohol mit demselben 6 Stunden lang bei 100° erhitzt wird, neben Bildung von Essigäther in *Dinitrophenolnatrium*. Letzteres wird vortheilhafter gewonnen, wenn man Dinitrobrombenzol, Natriumacetat und Eisessig auf 160° im verschlossenen Rohr erhitzt.

Derselbe (2) theilt Weiteres über *Dinitroparadibrombenzole* (3) und Derivate mit. Das früher beschriebene durch Kochen von Dibrombenzol mit Salpeterschwefelsäure erhaltene Rohproduct ist ein Gemenge dreier isomerer Körper (α, β, γ), von denen der letztere (γ) indefs nur spurenweise auftritt. Der α-Körper scheidet sich zunächst nach dem Lösen des Rohproductes in Eisessig aus diesem aus, durch den β-Körper sowie Spuren des γ-Körpers verunreinigt. Ersteren reinigt man durch wiederholtes Umkrystallisiren zunächst aus Schwefelkohlenstoff und hernach aus Eisessig. Zur Reingewinnung des β-Körpers fällt man das Filtrat der ersteren Abscheidung mit Wasser, hebt das entstehende Oel ab, trocknet es auf dem Wasserbade und

(1) Untersuchung über aromatische Nitroverbindungen, Inauguraldissertation, Zürich 1876. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 621 u. 918; Chem. News 34, 88; Sill. Am. J. [3] 12, 118 u. 121; Inauguraldissertation, Zürich 1876. — (3) Jahresber. f. 1875, 369.

löst es in Schwefelkohlenstoff. Stellt man diese Lösung hin, so scheidet sich gewöhnlich eine kleine Menge der α-Verbindung ab, worauf man nach und nach von der rückständigen Flüssigkeit den Schwefelkohlenstoff abdestillirt und dadurch Krystallisationen erhält, die aus verunreinigtem β-Körper bestehen und durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und später aus Eisessig völlig gereinigt werden können. — Die rückständige Schwefelkohlenstofflösung kann auf die γ-Modification verarbeitet werden durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs, Krystallisation des getrockneten rückständigen Oels bei —5°, Zerreiben der Krystalle mit Aether, Trennung des ätherischen Auszuges von einem hinterbleibenden Oel mittelst einer Saugpumpe, Verdunsten des Aethers vom Auszuge und wiederholtes Ausziehen des gewonnenen Rückstandes mit Aether, sowie Verdunsten des letzteren, bis die hinterbleibende Masse völlig in Aether sich löst. Das so gewonnene Oel ist wahrscheinlich die γ-Modification mit wenig β-Modification verunreinigt. — *α-Dinitroparadibrombenzol* (α-$C_6H_2\langle^{Br_2}_{(NO_2)_2}$) krystallisirt aus Eisessig in weifsen glänzenden Nadeln oder kleinen Prismen, aus Schwefelkohlenstoff in harten weifsen Krystallen. In Wasser ist es nicht, hingegen leicht in heifsem absolutem Alkohol löslich und mit Wasserdampf ein wenig flüchtig; es schmilzt bei 159°. Erhitzt man es mit alkoholischem Ammoniak drei Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, so wird eigenthümlicher Weise eine Nitrogruppe der Verbindung durch eine Amidogruppe ersetzt (1) und man erhält *α-Nitroparadibromanilin* (α-$C_6H_2{\begin{smallmatrix}Br_2\\NH_2\\NO_2\end{smallmatrix}}$), das mit dem Remmers'schen Körper (2) isomer ist, bei 75° schmilzt und aus Alkohol in orangegelben bis rothen Nadeln krystallisirt. Behandelt man dieses Anilin mit Amylnitrit, so bildet sich gewöhnliches *Mononitroparadibrombenzol*, entgegengesetzt den

(1) Vgl. Laubenheimer, diesen Bericht S. 382. — (2) Remmers, Jahresber. f. 1874, 725.

früheren Angaben (1). — *β-Dinitroparadibrombenzol* scheidet sich aus einer Schwefelkohlenstofflösung in dicken zugespitzten weißen Nadeln aus, die in Eisessig, Essigäther und Alkohol löslich sind und bei 99 bis 100° schmelzen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° werden sie ebenso wie die α-Modification in ein Anilin, *β-Dinitroparabromanilin*, umgewandelt, welches letztere aus dem Rohproduct durch Wasser abgeschieden und mittelst Umkrystallisirens aus kochendem, Thierkohle enthaltendem Alkohol gereinigt wird. Es bildet sodann orangerothe, bei 160° schmelzende Schuppen, die in kochendem Alkohol und Eisessig leicht, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind. Erwärmt man das β-Dinitroparadibrombenzol mit Anilin und versetzt die nach eingetretener Reaction erkaltete Lösung mit einem Ueberschuſs verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein erstarrendes Oel ab, das nach dem Reinigen aus Alkohol unter Hinzufügung von Thierkohle als *β-Dinitroparabromanilidobenzol* $\left(C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\ NH\,.\,C_6H_5\\ Br\end{cases}\right)$ sich erwies. Dasselbe bildet orangefarbige feine Nadeln, die bei 120° schmelzen und in heiſsem Alkohol sowie Eisessig löslich sind. Werden dieselben in rauchende Salpetersäure eingetragen, so lösen sie sich auf und es läſst sich sodann aus dieser Lösung ein hellgelbes Pulver durch Wasser abscheiden, das nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig kleine braungelbe, bei 167·5° schmelzende Schuppen bildet von der Zusammensetzung $C_6H_2\begin{cases}(NO_2)_2\\ NH\,.\,C_6H_3(NO_2)_2\\ Br\end{cases}$.

Berthelot (2) erwidert auf die Beobachtung von Wreden (3), daſs Seinen (Berthelot's) früheren (4) Untersuchungen gemäſs allerdings aus dem *Toluol* durch Hydrogenisation mittelst Jodwasserstoff der Körper C_7H_{16} und nicht, wie Wreden angiebt, ein ungesättigter Kohlenwasserstoff von der Formel C_7H_{14}

(1) Jahresber. f. 1875, 369. — (2) Bull. soc. chim. [2] **26**, 146. — (3) Jahresber. f. 1875, 373. — (4) Jahresber. f. 1867, 346.

entstehe und dafs ebenfalls bei der Hydrogenisation der *Camphersäure* der Kohlenwasserstoff C_8H_{18} und nicht das Hexahydroisoxylol (C_8H_{16}) sich bilde. Berthelot schliefst aus den Angaben Wreden's, dafs der Letztere die Einwirkung des Jodwasserstoffs nicht in genügender Dauer (24 Stunden nach Berthelot) mit nicht völlig gesättigter Jodwasserstofflösung, bei nicht genügend gesteigerter Temperatur (280° nach Berthelot) habe vor sich gehen lassen und einen Fehler in der Anwendung des rothen Phosphors, sowie des Luftbades statt des Oelbades begangen habe.

C. Wachendorff (1) ist bei einer festgesetzten Untersuchung über das Verhalten von *Chlor* und *Brom* gegen die isomeren *Nitrotoluole* zu etwas anderen, von den früher erhaltenen (2) abweichenden Resultaten gelangt. Die früher als der Orthoreihe angehörig bezeichneten Derivate sind [auch nach einer Berichtigung (3)] Paraderivate und wurden aus *rohem* Orthonitrotoluol erhalten, welches sehr viel Paraverbindung einschliefst. Die sich ergebenden Schlufsresultate sind die folgenden : Bei 125 bis 130° entsteht durch Einwirkung gleicher Mol. *Paranitrotoluol* und Brom *Paranitrobenzylbromid*. Verwendet man auf 1 Mol. des Nitrotoluols 2 Mol. Brom und erhitzt auf 140°, so bildet sich *Paranitrobenzylenbromid*. Bei Anwendung von 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Nitrotoluol wurden keine glatten Resultate erhalten. Leitet man in auf 185 bis 190° erhitztes Paranitrotoluol so lange Chlor, bis eine Gewichtszunahme eingetreten ist, welche der Aufnahme von 1 Atom Chlor entspricht, so erhält man *Paranitrobenzylchlorid* (4). Versuche, in das Paranitrotoluol bei höherer Temperatur mehr als ein Atom Chlor einzuführen, scheiterten. *Metanitrotoluol* verhält sich dem Paraderivat gegen Brom analog. Durch Anwendung von gleichen Mol. Brom und Metanitrotoluol bei 120 bis 130° wird *Metanitrobenzylbromid* und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1345; Ann. Chem. 185, 259. — (2) Jahresber. f. 1875, 378. — (3) Daselbst Berichtigung S. 1320, Z. 2, links v. u. — (4) Beilstein u. Geitner, Jahresber. f. 1866, 590 und Grimaux, Jahresber. f. 1867, 671.

von 2 Mol. Brom auf ein Mol. Nitrotoluol bei derselben Temperatur *Metanitrobenzylenbromid* erhalten. Ein größerer Zusatz von Brom bewirkt Zerstörung des Moleküls. Entgegengesetzt dem Verhalten seiner Isomeren, liefert reines *Orthonitrotoluol*, welches einerseits durch lang fortgesetztes Fractioniren des rohen mit Wasserdampf übergetriebenen Orthonitrotoluols, andererseits aus Dinitrotoluol (1) gewonnen war, durch fünfzehnstündiges Erhitzen mit 1 Mol. Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° *Dibromorthonitrotoluol*. Dieses bildet aus Alkohol umkrystallisirt kleine weifse Nadeln vom Schmelzp. 225 bis 226°, welche bei höherer Temperatur sublimiren, sich in kaustischen und kohlens. Alkalien lösen und aus dieser Lösung durch Mineralsäuren unverändert gefällt werden. Mit Natriumacetat verändern sie sich auf 160° erhitzt kaum, durch saures chroms. Kalium und Schwefelsäure werden sie unter Bromentwickelung zerstört und mittelst verdünnter Salpetersäure, obwohl nicht nach einer glatten Reaction, in eine bei 160 bis 162° schmelzende Säure verwandelt, die wahrscheinlich Dibrombenzoësäure ist. — *Paranitrobenzylbromid* [$C_6H_4(NO_2)CH_2Br$], welches oben erwähnt wurde, krystallisirt aus Alkohol in verfilzten seideglänzenden Nadeln, aus Aether-Alkohol in dünnen Tafeln, schmilzt bei 99 bis 100°, löst sich leicht in den erwähnten Medien, sowie in Eisessig und spurenweise in Wasser. Das Product selbst wie seine Dämpfe reizen Haut, Augen und Nasenschleimhäute heftig, mit Natriumacetat oder Silberacetat zersetzt es sich leicht in den Essigäther des *Paranitrobenzylalkohols* (2) und bei der Oxydation mit saurem chroms. Kalium und Schwefelsäure verwandeltes sich in Paranitrobenzoësäure. *Paranitrobenzylenbromid* [$C_6H_4(NO_2)CHBr_2$] bildet entweder büschelförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol) oder Täfelchen (aus Aether), schmilzt bei 82 bis 82·5° und löst sich in Alkohol und Aether leicht, nicht in Wasser. Durch Natriumacetat wird es bei 160 bis 180° rasch zersetzt,

(1) Beilstein und Kuhlberg, Jahresber. f. 1869, 403. — (2) Jahresber. f. 1867, 668.

mittelst Chromsäure entsteht daraus Paranitrobenzoësäure. *Paranitrobenzylchlorid* wird aufser auf oben erwähnte noch auf folgende Weise dargestellt. In ein mit Paranitrotoluol beschicktes Einschmelzrohr bringt man ein zweites Rohr, welches mit soviel einer Mischung von saurem chroms. Kalium und Salzsäure gefüllt ist, als die der Reaction entsprechende Gleichung $C_6H_4 . CH_3(NO_2) + 2Cl = C_6H_4(NO_2)CH_2Cl + HCl$ erfordert. Durch Erhitzen des zugeschmolzenen Rohrs auf 130 bis 140° läfst man die Umsetzung sich vollenden. Statt des chroms. Kalium's kann man auch eine entsprechende Menge Braunstein verwerthen. *Metanitrobenzylbromid* $[C_6H_4(NO_2)CH_2Br]$ krystallisirt aus Alkohol in feinen glänzenden Nadeln oder zarten Blättchen, schmilzt bei 57 bis 58° und greift wie sein Isomeres die Haut an. *Metanitrobenzylenbromid* $[C_6H_4(NO_2)CHBr_2]$ bildet mikroskopische Nadeln oder grofse Tafeln, schmilzt bei 101 bis 102° und wird durch Natriumacetat bei 160° leicht angegriffen. — Läfst man auf Paranitrotoluol *Antimonpentachlorid* einwirken, so erhält man *Metachlorparanitrotoluol*. Die Reaction vollzieht sich auf dem Wasserbade und wird das entstehende Rohproduct durch Waschen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heifsem verdünntem Alkohol gereinigt. Der neue Körper $[C_6H_3 . Cl(NO_2)CH_3]$ krystallisirt in fingerlangen metallglänzenden Spiefsen vom Schmelzp. 64 bis 65° aus Alkohol, ist in diesem, sowie in Aether und Eisessig leicht löslich und löst sich schwierig in heifsem Wasser, aus dem es in Nädelchen anschiefst. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig und wird durch Silberacetat bei 200° nicht angegriffen. Dieses Chlorparanitrotoluol wird weder durch verdünnte Salpetersäure noch durch ein Chromsäuregemisch verändert, indessen durch eine alkalische Lösung von übermangans. Kalium in eine *Nitrochlorbenzoësäure* verwandelt, die sich durch ihre Eigenschaften als mit der von H ü b n e r (1) aus Metachlorbenzoësäure dargestellten identisch erwies. Letztere Nitrosäure besitzt daher die Constitution $C_6H_3 . (COOH)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ und ist

(1) Jahresber. f. 1866, 349.

dadurch auch diejenige des in Rede stehenden Chlornitrotoluols als der Formel $C_6H_3 . (CH_3)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ entsprechend festgestellt.

J. J. van Renesse (1) theilt mit, dafs Er durch Einwirkung von Silbernitrit auf *Benzyljodid* statt des zu erhoffenden vierten Nitrotoluols unter Entbindung von Stickoxyd und Oxydation des Benzyls hauptsächlich *Benzaldehyd* und *Benzoësäure* erhalten habe. — Auch H. Brunner (2) hat sich vergeblich bemüht, durch Benzyljodid und Silbernitrit, sowie *Benzylchlorid* und Silbernitrit oder Kaliumnitrit einen aromatischen Nitrokörper zu gewinnen. Nach Seinen Versuchen entstehen bei Anwendung von Benzylchlorid hochsiedende stickstofffreie Körper, worunter sich *Anthracen* befindet, sowie Benzoësäure und Benzaldehyd. — Erwärmt man Benzylchlorid mit *Silbernitrat* auf dem Wasserbade und destillirt nachher das Rohproduct, so bildet sich unter Stickoxydentwickelung Benzoësäure und Benzaldehyd.

C. L. Jackson (3) hat Seine Untersuchung über *Brombenzylbromide* (4) fortgesetzt. *Parabrombenzylbromid* $\left(C_6H_4\langle{}^{Br}_{CH_2Br}\right)$ kann aus dem durch Bromirung von Toluol in der Kälte gewonnenen Rohproduct erhalten werden durch Einleiten von Brom in dasselbe, während man es zum Sieden erhitzt. Die erkaltende Reactionsmasse scheidet zunächst einen Theil des Parabrombenzylbromids aus und kann ein weiterer Antheil des letzteren gewonnen werden mittelst Destillation der Mutterlauge mit Wasserdampf, wobei die Orthoverbindung vor der Paraverbindung überdestillirt. Um das letztere völlig rein zu erhalten, destillirt man es mit Wasserdampf und krystallisirt es darauf aus Alkohol um. Es bildet grofse rhombische Prismen (aus Orthobrombenzylbromid abgeschieden) oder Nadeln (aus Alkohol), hat einen aromatischen Geruch, greift indessen Augen, die Epidermis und Schleimhäute an, schmilzt bei 61° und ist sublimationsfähig. In Wasser ist es wenig, in heifsem Alkohol,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1454 und Meyer, daselbst, 1736. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1744. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 381. — (4) Jahresber. f. 1875, 378.

Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig leicht löslich. Durch Oxydation dieser Verbindung entsteht eine noch näher zu charakterisirende Säure. — *Metabrombenzylbromid* ist nicht, wie die frühere Mittheilung angiebt, flüssig, sondern ein fester in Nadeln oder Blättern krystallisirender, bei 41° schmelzender Körper und entsteht aus dem Metabromtoluol, wenn man in 10 g desselben bei Siedehitze ein äquivalentes Gewicht Bromdampf leitet. Das durch Schnee erstarrte Rohproduct, wird aus Alkohol mittelst Abkühlen durch Schnee gereinigt, so zwar, dafs endlich die Mutterlaugen mit letzterem ausgefällt werden. Das Metabrombenzylbromid ist leicht mit Aether-, wenig mit Wasserdampf flüchtig und wird durch ein Chromsäuregemisch nicht angegriffen. — *Orthobrombenzylbromid* ist nach den früheren Mittheilungen ein Oel. Bei —15° erstarrt es nicht, läfst sich mit Wasserdampf destilliren und mischt sich mit Alkohol, Aether Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

C. Gundelach (1) macht einige Bemerkungen über *Isotolylchlorid* $\left(C_6H_4\!<\!\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_2Cl\end{smallmatrix}\right)$, welches Er aus reinem siedendem *Isoxylol* durch Einleiten von Chlor erhielt. Das Isoxylol wurde zu dem Ende durch partielle Oxydation der bei 137 bis 141° siedenden Antheile des rohen Xylols gewonnen. Man verwendet zweckmäfsig auf 500 g Xylol 1 kg starke Salpetersäure mit 3 kg Wasser, läfst das Gemisch vierundzwanzig Stunden lang am aufsteigenden Kühler kochen und scheidet darnach das reine Isoxylol durch Destillation, Behandeln mit einer schwachen Ammoniaklösung und Rectification ab. — Reines Isotolylchlorid siedet bei 195 bis 196° und hat ein specifisches Gewicht von 1·079 bei 0° und 1·064 bei 20°.

A. Brückner (2) theilt mit, dafs Er den geläufigen Angaben entgegensetzt das *Isoxylol* zu *Metatoluylsäure* (Schmp. 105 bis 106°) mittelst verdünnter Salpetersäure oxydirt habe. Das dazu dienende Isoxylol wurde durch Erhitzen des rohen

(1) Compt. rend. 82, 1444; Bull. soc. chim. [2] 26, 43. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 405.

Kohlenwasserstoffs (Siedep. 138 bis 141°) mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3 Wasser) am aufsteigenden Kühler während längerer Zeit und Waschen sowie Abheben des hinterbliebenen Kohlenwasserstoffs gereinigt. Die Oxydation vollendet sich im verschlossenen Rohr bei 130 bis 150° und hat man dazu das Verhältnifs von Salpetersäure zu Wasser wie 1 : 2 zu wählen.

J. H. van't Hoff (1) veröffentlicht eine Untersuchung über das flüchtige Oel des *Storax*, aus welchem Er einen neuen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ oder $C_{10}H_{16}O$, den Er *Styrocamphen* nennt, erhielt. Diese Substanz scheint ein erhebliches negatives Drehungsvermögen zu besitzen und wird vom Styrol durch Verwandlung desselben in Metastyrol getrennt. Aus Seinen Beobachtungen schliefst van't Hoff, dafs das *Styrol* inactiv sei und die scheinbare Activität desselben von einer Beimengung der neuen Substanz herrühre; worauf Berthelot (2) erwidert, auf neue Untersuchungen gestützt, dafs dem Styrol allerdings, wie früher (3) von Ihm nachgewiesen, ein Rotationsvermögen von —3·1 bis —3·4 zukomme. Van't Hoff (4) hält dagegen die Resultate Seiner Versuche aufrecht.

Einer vorläufigen Mittheilung zufolge erhielt B. Reyman (5) reines *Orthoxylol* durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium auf *Orthobromtoluol*. Dieses wurde auf folgende Weise bereitet. Zu dem Rohproduct aus Brom und Toluol (Gemenge von Ortho- und Parabromtoluol), wovon man durch Abkühlen den gröfsten Theil des Paraderivats entfernt hat, fügt man nach dem Verdünnen mit Benzol Natrium in dünnen Scheiben und läfst das Ganze einige Wochen hindurch stehen : Nachdem darauf das Flüssige mittelst der Saugpumpe aus der Masse gewonnen, wird der zwischen 170 und 190° destillirende Antheil desselben in Benzollösung von neuem mit Natrium behandelt und diese Operation 3 bis 4 mal wiederholt. Nach erneuten Rectificationen erhält man das reine bei 180° siedende Orthobromtoluol. —

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 175; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 5. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 197. — (3) Jahresber. f. 1866, 614. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1339. — (5) Bull. soc. chim. [2] **26**, 532.

Reines Orthoxylol siedet bei 140° und wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Behandelt man es im siedenden Zustande mit Chlor, so bilden sich zwei Producte, das *Orthotolylmono-* und *-dichlorid*. Ersteres $\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_3\end{matrix}\right.\right)$ siedet zwischen 197 und 199°, wird bald gelblich, greift als Dampf Augen, Haut und Schleimhäute an und giebt durch Kochen mit alkoholischem Kali einen bei 109° schmelzenden Aether. Das letztere $\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHCl_2\\CH_3\end{matrix}\right.\right)$ krystallisirt aus Aether in bei 103° schmelzenden Tafeln. Neben diesem bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Orthoxylol noch ein isomeres Dichlorderivat, das bei 83° schmilzt und weniger als das erstere in Aether löslich ist. Vielleicht besteht es aus *Tollylenchlorür* $[C_6H_4(CH_2Cl)_2]$.

O. Jacobsen (1) hat zur Trennung der im rohen Steinkohlentheeröl vorkommenden Kohlenwasserstoffe *Mesitylen* und *Pseudocumol* die Amide ihrer Sulfosäuren benutzt. Zu dem Ende schüttelt man die zwischen 160 und 168° destillirenden, von Phenol befreiten Antheile des käuflichen Cumols aus Steinkohlentheeröl mit gewöhnlicher Schwefelsäure und verwandelt die so entstehenden Sulfosäuren durch die Baryum- in die Natriumsalze. Diese zerreibt man im staubtrockenen Zustande mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Gewichtstheilen, entfernt aus der Reactionsmasse das gebildete Phosphoroxychlorid durch Erwärmen und trägt die rückständige halbflüssige Masse nach dem Erkalten in einen grofsen Ueberschufs von conc. Ammoniakflüssigkeit ein. Die entstandenen Sulfamide, welche nach einigen Tagen unter der Flüssigkeit krystallinisch erhärten, werden nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst und durch successive Abdestillation des letzteren und Krystallisirenlassen von einander getrennt. Hierbei scheidet sich zuerst das *Pseudocumolsulfamid*, sodann das *Mesitylensulfamid* aus. Letzteres $(C_9H_{11}SO_2NH_2)$ bildet aus Alkohol krystallisirt eine weifse lang-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 256; Ann. Chem. 184, 179.

faserige asbestähnliche Masse, aus heifsem Wasser haarfeine Nadeln, von denen ein Thl. sich in 185 Thl. siedenden und in ungefähr 3000 Thl. Wassers von 0°, in 0·88 Thl. siedenden und 18 Thl. 0° warmen 83 procentigen Alkohols löst. In Aether ist es weniger als in Alkohol löslich; es löst sich auch in conc. Schwefelsäure und Alkalien, sein Schmelzpunkt liegt bei 141 bis 142°. Das *Pseudocumolsulfamid* krystallisirt aus Alkohol in harten kurzen Prismen, aus heifsem Wasser in Blättchen. Es schmilzt zwischen 175 und 176°. 1 Thl. desselben löst sich in 380 Thl. siedenden und ungefähr 7000 Thl. Wassers von 0°, in 44 Thl. 0° warmen 83 procentigen Alkohols. Weniger wie von diesem wird es von Aether gelöst und verhält sich gegen conc. Schwefelsäure und Alkalien wie sein Isomeres. Zur Gewinnung der Kohlenwasserstoffe aus den Sulfamiden werden dieselben mit conc. Salzsäure im verschlossenen Rohr erhitzt; das Mesitylensulfamid wird dabei gegen 160°, das Pseudocumolsulfamid gegen 170° zersetzt. Die Salzsäure hat man im erheblichen Ueberschufs anzuwenden, weil anderenfalls sich die entsprechenden Diamide bilden, namentlich auch dann, wenn die Zersetzungstemperaturen nicht eingehalten wurden. *Dimesitylensulfamid* [$(C_9H_{11}SO_2)_2NH$] ist ein in heifsem Wasser ziemlich leicht löslicher Körper und krystallisirt daraus in bei 124° schmelzenden, nicht unzersetzt flüchtigen Nadeln. *Dipseudocumolsulfamid* löst sich hingegen sehr wenig in heifsem, fast nicht in kaltem Wasser und scheidet sich aus seiner alkalischen Lösung durch Salzsäure in feinen Krystallschuppen ab, welche bei 177° schmelzen aber nicht unzersetzt sublimirbar sind. Aus den Mutterlaugen des auf obige Weise erhaltenen Pseudocumols, sowie des Mesitylens schied sich je ein Sulfamid aus, welches resp. bei 130° und 100 bis 102° schmolz; diese beiden Sulfamide gaben bei der Behandlung mit Salzsäure das gleiche Product, welches dem Siedepunkte nach (138 bis 140°) *Isoxylol* war. Es ist hiernach erwiesen, dafs das rohe Pseudocumol des Steinkohlentheeröls ein Gemenge ist nur der beiden Kohlenwasserstoffe Pseudocumol und Mesitylen, und die Trennung dieser nur deshalb so schwer gelingt, weil sie hartnäckig Isoxylol, nicht aber etwa ein drittes Trimethylbenzol,

welches zu vermuthen war, einschliefsen; dafs die Trennung dieser Kohlenwasserstoffe durch ihre sulfos. Baryumsalze allein nicht gelingt, rührt daher, weil mesitylen- und pseudocumolsulfos. Baryum eine molekulare Verbindung miteinander eingehen. Um diefs direct nachzuweisen, wurden die Baryumsalze einerseits der Mesitylensulfosäure, andererseits der Pseudocumolsulfosäure aus den nach obiger Methode rein dargestellten Kohlenwasserstoffen bereitet und zusammenkrystallisiren lassen. *Mesitylensulfosäure* bildet Prismen mit 2 Mol. Wasser, *Pseudocumolsulfosäure* ($C_9H_{11}SO_3H + 2H_2O$) krystallisirt in Würfeln. *Mesitylensulfos. Baryum* (1) [$(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 9H_2O$] erhält man durch langsames Verdunsten seiner Lösung in monoklinen grofsen rhombischen Tafeln, durch raschere Krystallisation in langen zweiseitig zugespitzten flachen Prismen, von welchen 5·53 Thl. durch 100 Thl. Wasser von 11·5° gelöst werden. Bei derselben Temperatur lösen sich 4·19 Thl. des wasserfreien Salzes in 100 Thl. Wasser. *Pseudocumolsulfos. Baryum* scheidet sich aus seinen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreien Krystallschüppchen aus; verdunstet man indefs die Lösung desselben bei einer zwischen 0 und 5° liegenden Temperatur über Schwefelsäure, so schiefsen wasserklare rhombische Tafeln oder rhomboëdrische Krystalle mit 2 Mol. Wasser an, welche leicht verwittern. Durch Zusammenkrystallisiren dieser beiden vorher wasserfrei gemachten Salze aus Wasser zu gleichen Molekülen erhält man, gleichgültig ob die Krystallisation bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur stattfindet, ein wasserfreies aus Pseudocumolsulfos. und mesitylensulfos. Baryum bestehendes Doppelsalz; wonach die oben aufgestellte bezügliche Behauptung bestätigt ist. Von letzterem lösen 100 Thl. Wasser 5·81 Thl. bei 11·5°. — Oxydirt man das aus dem rohen pseudocumolsulfos. Baryum, sogenanntem isocumolschwefels. Baryum, abgeschiedene Kohlenwasserstoffgemenge, so bildet sich *Paraxylylsäure* neben *Xylylsäure*; zu gleicher Zeit entsteht aber dabei eine Säure, die

(1) Jacobsen, Jahresber. f. 1868, 618.

früher von Hirzel (1) als eine besondere mit dem Namen *Insolinsäure* belegte Substanz beschrieben wurde, die indefs nach der Untersuchung von Jacobsen, welcher sie in das Chlorid (Schmp. 78°) und aus diesem in den Methyläther (Schmp. 138°) überführte, mit der *Terephtalsäure* identisch ist. — Derselbe untersuchte einen Kohlenwasserstoff, welcher bei Behandlung des zur durch Schütteln mit Natronlauge und Destillation gereinigten Theercumols mit Schwefelsäure unangegriffen zurückbleibt (2). Ein grofser Theil desselben destillirte nach vorläufiger Reinigung zwischen 170 und 180°, ein anderer nicht geringerer bei 300 bis 330°. Der erstere wurde durch wiederholte Fractionirung, zum Schlufs über Natrium, Schütteln mit rauchender Schwefelsäure, sowie endlich mit kalter rauchender Salpetersäure in einen bei 170 bis 171° (770 mm Druck) siedenden *Kohlenwasserstoff* verwandelt, welcher die Formel $C_{10}H_{22}$ besafs. Durch Behandeln desselben im Dampfzustande mit in Kohlensäure vertheiltem Chlor, Zersetzen des gewonnenen Chlorids mit Kaliumacetat und Eisessig, Verseifen, und Schütteln des resultirenden Alkohols mit Kaliumpermanganatlösung, entstand neben dem Kaliumsalz der Essigsäure dasjenige einer anderen öligen Säure, welche ihrem Verhalten nach Isocaprinsäure zu sein schien. Das oben erwähnte zwischen 300 und 330° siedende Destillat bestand nach dem Fractioniren, endlich über Natrium, aus einer farblosen öligen, mit Alkohol nicht in jedem Verhältnifs löslichen Flüssigkeit, die zwischen 320 bis 325° siedete und als ein polymerisirtes *Terpen* von der Formel $C_{10}H_{16}$ sich erwies. Es besitzt das spec. Gew. 0·885 bei 22°, sowie den Brechungsindex für die Linie D 1·5009 und dürfte seine Bildung auf der polymerisirenden Eigenschaft der concentrirten Schwefelsäure gegen ein in dem rohen Kohlenwasserstoff enthaltendes niedriger siedendes Terpen beruhen. — Uebrigens läfst sich nach Jacobsen das *Pseudocumol* aus dem rohen Theercumol zum gröfsten Theil auf eine ein-

(1) Jahresber. f. 1866, 361. — (2) Beilstein und Kögler, Jahresber. f. 1866, 559.

fachere als die oben beschriebene Weise dadurch gewinnen, daß man nach dem Schütteln mit conc. Schwefelsäure die saure Masse mit etwa dem fünften Theil ihres Volums Wasser versetzt, die untersinkende Schicht von verdünnter Schwefelsäure abhebt, der restirenden Flüssigkeit abermals etwa den vierten Theil ihres Volums Wasser hinzufügt und nun die erwärmte klare Lösung krystallisiren läßt, wobei sich Würfel von Pseudocumolsulfosäure absetzen. Diese werden durch Umkrystallisiren gereinigt und durch Destillation zu reinem Pseudocumol zersetzt.

E. Wroblewsky (1) erhielt *Aethyldimethylbenzol*, als Er *Monobromxylol* mit Natrium und Bromäthyl behandelte. Das dazu dienende Bromxylol war durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Bromxylidin (2) dargestellt, siedete bei 204°, erstarrte nicht bei —20° und besaß bei +20° das spec. Gew. 1·362. Als Nebenproduct bei dieser Reaction entstand eine kleine Menge *Dibromxylol*, welches bei circa 252° siedete. Zur Darstellung des Aethyldimethylbenzols bringt man die Ingredienzien in ätherischer Mischung zusammen und erwärmt die Masse einen Tag lang am Rückflußkühler. Dadurch wird der neue Kohlenwasserstoff in Form einer bei 185° siedenden, bei —20° nicht erstarrenden Flüssigkeit erhalten, die das spec. Gew. 0·861 bei 20° besitzt. Erhitzt man denselben mit einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser zwanzig Stunden lang, so verwandelt er sich in ein Gemenge von zwei Säuren, von denen die eine, mit Wasserdampf flüchtige, aus ihren Eigenschaften als *Mesitylensäure* (Schmelzpunkt 166°), die andere nicht flüchtige (Schmelzpunkt 288°) aus diesen und der Zusammensetzung ihres Baryumsalzes ($C_9H_6O_4Ba + H_2O$) als *Uvitinsäure* erkannt wurde. Nach diesen Resultaten kommt dem in Rede stehenden *Aethyldimethylbenzol* die Constitution $C_6H_3 . (CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}(C_2H_5)_{[5]}$ sowie dem *Bromxylol* diejenige $C_6H_3 . (CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[3]}Br_{[5]}$ zu. — Im Anschlusse hieran berichtet Wroblewsky über eine Arbeit von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 495. — (2) Genz, Jahresber. f. 1870, 689.

Rymowicz, welcher durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von *Metajodtoluol* und Jodmethyl eine kleine Menge eines bei 140° bis 142° siedenden Kohlenwasserstoffs erhielt, der seinem Oxydationsproducte mittelst Chromsäure zufolge (Isophtalsäure) *Isoxylol* war.

E. v. Gerichten (1) hat eine Untersuchung über das Terpen des *Petersilienöls* angefangen. Das von Trommsdorff bezogene ätherische Oel gab bei der Rectification ein zwischen 160 und 164° siedendes Liquidum, welches sich als ein *Terpen* erwies, einen intensiven Petersiliengeruch besafs und dessen spec. Gew. bei 12° gleich 0·865 war. Das Rotationsvermögen dieses (linksdrehenden) Terpens ist $(\rho) = -30{\cdot}8^0$. Durch Einwirkung von Salzsäure konnte daraus kein oder doch nur eine sehr geringe Menge Chlorhydrat gewonnen werden und auch die Darstellung eines Terpins aus demselben gelang nicht. Mittelst Jod wird das Terpen in einen Kohlenwasserstoff übergeführt, der bei der Oxydation *p-Toluylsäure* und *Terephtalsäure* liefert, also wahrscheinlich Cymol ist.

G. H. Beckett und A. Wright (2) veröffentlichen eine Untersuchung über *Terpene* und *Cymole*. — Fester *Pfeffermünzcampher* (3) lieferte durch Destillation mit Chlorzink *Menthen* ($C_{10}H_{18}$), welches mittelst Brom in *Cymol* übergeführt wurde ($C_{10}H_{18} + 4\,Br = C_{10}H_{18}Br_4 = C_{10}H_{14} + 4\,HBr$) derart, dafs man anfangs dasselbe mit einer Auflösung von Brom in Bromkalium behandelte und darauf das erhaltene Bromadditionsproduct destillirte. Ein von dem festen Pfeffermünzcampher im Ansehen verschiedener, aber dennoch wahrscheinlich nicht isomerer *flüssiger* Körper derselben Zusammensetzung, lieferte wie jener bei der Behandlung mit Zinkchlorid Menthen. — Durch Vergleichung von Cymolen verschiedenen Ursprungs (von (Orangeschale-, Muskatnufs-, Cajeput-, Citronen-, Wurmsamenöl) bezüglich ihres Oxydationsproductes mittelst verdünnter Sal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 258. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 1, 1. — (3) Oppenheim, Jahresber. f. 1861, 683.

petersäure [Paratoluylsäure vom Schmelzpunkte 178° (corr.)] kommen Beckett und Wright zu dem Resultat, dafs dieselben unter sich identisch seien und wahrscheinlich *Normal*-propyl-paramethylbenzole (1) darstellen. — Dieselben Chemiker untersuchten auch ein *Terpen aus Knoblauchöl* von der Formel $C_{15}H_{24}$ und dem Siedepunkte 253·9°. Durch Einwirkung von Brom entsteht aus demselben ein Bromproduct, das bei der Destillation sich in Salzsäure und dem *Kohlenwasserstoff* $C_{15}H_{22}$ spaltet. — Bei der Sublimation des Camphers im Grofsen bildet sich zugleich ein Oel, welches von den sublimirten Kuchen abtropft und nach den Untersuchungen von Beckett und Wright hauptsächlich aus einem Terpen ($C_{10}H_{16}$) besteht, in welchem etwas Campher aufgelöst ist, und einem Körper von der wahrscheinlichen Formel $C_{10}H_{14}O$.

Th. M. Morgan (2) stellte durch Einwirkung von *Jodäthyl* auf *Phenylacetylennatrium* (3) einen Körper von der Formel C_6H_5-C≡C-C_2H_5, das *Aethylphenylacetylen*, dar. Man erhitzt zu dem Ende die Substanzen in einem verschlossenen Rohr auf 120 bis 140° und destillirt die vom Jodnatrium abfiltrirte Flüssigkeit. Der neue Körper ist eine von 201 bis 203° siedende farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0·923 bei 21°. Durch rauchende Bromwasserstoffsäure wird er bei 150° in ein Hydrobromderivat verwandelt, aus welchem der entsprechende Alkohol mittelst Erhitzen mit Eisessig und essigs. Silber auf 150 bis 160° im verschlossenen Rohr und Verseifen des entstandenen Aethers durch kohlens. Kalium gewonnen werden kann. Der Alkohol ($C_{10}H_{12}O$) siedet zwischen 224 und 226°, ist wie der Essigsäureäther eine angenehm riechende Flüssigkeit und besitzt das spec. Gewicht 0·985 bei 19°. Letzterer siedet bei 223 bis 230°. — Zur Darstellung des Phenylacetylens wird übrigens das Rohproduct aus Acetophenon und Phosphorpentachlorid zweckmäfsig durch Wasser zersetzt, wodurch das Acetophenonchlorid

(1) Fittica, Jahresber. f. 1878, 364. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 1, 162. — (3) Glaser, Jahresber. f. 1868, 409.

sich abscheidet, welches am besten zur Umwandlung in Phenylacetylen durch eine etwas unterhalb Rothgluth erhitzte, mit Natronkalk gefüllte Röhre unter vermindertem Druck destillirt werden kann.

B. Radziszewski (1) hat zwei mit dem *α-Phenylisobutyl* [C_6H_5-CH_2-$CH(CH_3)_2$] (2) isomere *Phenylbutyle* erhalten. Letzteres ist übrigens nach Demselben, im Gegensatz zu den den früheren Angaben, ein bei 167·5° siedender Körper mit dem spec. Gewicht 0·89 bei 15°. — *β-Phenylisobutyl* erhält man durch Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Phenylbromäthyl (C_6H_5-CHBr-CH_3) nach einer lebhaften Reaction. Es besitzt die Formel $C_6H_5\text{-}CH\langle{C_2H_5 \atop CH_3}$ und bildet eine farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkte zwischen 170 und 172° und dem spec. Gewicht 0·8726 bei 16°. — *Normales Phenylbutyl* (C_6H_5·C_4H_9) entsteht, wenn man Natrium auf ein Gemisch von Chlor- oder Brombenzyl mit normalem Propylbromür einwirken läfst. Die Reaction wird ohne Verdünnungsmittel auf dem Sandbade vollendet. Der neue Kohlenwasserstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, siedet bei 180° und besitzt das spec. Gewicht 0·8622 bei 16°. Erhitzt man denselben mit Brom, so entsteht ein Substitutionsproduct, das bei der Destillation unter Bromwasserstoffentbindung dem Anscheine nach in zwei verschiedene Körper übergeht, von denen der eine sich leicht polymerisirt, der andere indefs ohne Veränderung sich destilliren läfst. Dieser besteht aus dem *normalen Phenylbutylen* (C_6H_5-C_4H_7), welches bei 186° siedet und sich mit Brom zu der Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2$ vereinigt, die in bei 70 bis 71° schmelzenden, weifsen seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Destillirt man dieses *Dibromid* mit Kalk, so erhält man eine Masse, welche nach der Reinigung durch Geruch, Krystallform und Schmelzpunkt sich als *Naphtalin* (3) erweist.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 260. — (2) Riefs, Jahresber. f. 1870, 587. — (3) Aronheim, Jahresber. f. 1874, 402.

V. Meyer und F. V. Spitzer (1) berichten über Versuche, welche die Darstellung des *Homologen* des *Terpens* bezwecken. — *Aetherpen* ($C_{10}H_{15}$-C_2H_5) erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf ein Chlorid, welches früher von Pfaundler (2) durch Erwärmen von Phosphorpentachlorid mit Campher dargestellt wurde. Zur Ausführung der Reaction bedient man sich zweckmäfsig einer Mischung von 100 g des Pfaundler'schen Chlorids ($C_{10}H_{15}Cl$), 87 g Jodäthyl (1½ Mol.) und 100 g krystallisirbarem Benzol, welche zu blanken Natriumscheiben, die sich unter letzterem (100 bis 150 g) befinden, hinzugegeben wird. Man erwärmt die Masse im Wasserbade am Rückflufskühler, dessen oberes Ende ein Rohr trägt, welches 330 mm tief in Quecksilber taucht, und läfst derselben nach 8 Stunden noch 45 g Jodäthyl hinzufliefsen. Innerhalb 16 Stunden ist die Reaction vollendet, nach Verlauf welcher durch Entfernen des Benzols von der Lösung und Rectificiren des hinterbliebenen Oels dieses ein zwischen 145 und 160° siedendes Destillat liefert, welches beim Abkühlen erstarrt. Die auf diese Weise gewonnenen Krystalle bestehen nach dem Reinigen mittelst Destillation und Umkrystallisiren aus Aether aus dem neuen Körper, der im Uebrigen eine blendendweifse Krystallmasse von campherartigem Geruch mit dem Schmelzpunkt 63·5° und dem Siedepunkt 153° bildet. Er verdampft an der Luft sehr rasch und ist in Wasser unlöslich.

G. Papasogli (3) veröffentlicht eine Untersuchung über *Terpentinöl*, woraus zunächst hervorgeht, dafs letzteres den Sauerstoff der Luft nicht ozonisirt und dafs durch Schütteln von Luft mit Terpentinöl neben dem Sauerstoff auch der Stickstoff derselben absorbirt wird. Durch Einwirkung von *Natrium auf Terpentinöl*, welches man häufig mit Luft geschüttelt, bildet sich nach Monaten eine feste Substanz, welche abgeprefst, mit Wasser gewaschen und in verdünnte Salpetersäure gebracht,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 877. — (2) Jahresber. f. 1860, 486. — (3) Gazz. chim. ital. 1876, 538

eine Säure in Form einer harzigen Masse abscheidet. Um dieselbe zu reinigen, wird ihre alkalische wässerige Lösung mit essigs. Blei gefällt, das Präcipitat mit Alkohol gewaschen, im Vacuum getrocknet und sodann in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Verdampfen des Filtrats bis auf ein kleines Volum und Hinstellen des letzteren über Schwefelsäure erhält man lange dunkelrothe Nadeln, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren und Ausführen der ganzen Reinigungsoperation von einer Spur anhängender harziger Masse befreit werden können. Dieselben sind wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser und sehr leicht in Alkohol sowie Aether löslich; sie schmelzen bei circa 97°. Die Salze dieser Säure können nicht krystallisirt erhalten werden; im trockenen Zustande haben sie ein glasartiges Ansehen, sind leicht zerreiblich, zerfliefslich und in Wasser sowie verdünntem Alkohol löslich. Das *Silbersalz* ist von schmutzig weifser, das *Kupfersalz* von schmutzig grüner und das *Bleisalz* von schmutzig gelber Farbe. — Durch Behandeln von *Tetrabromtereben* ($C_{10}H_{12}Br_4$) (aus Terpentinöl und Brom) mit Natrium, welches erstere in reinem Aether aufgelöst worden war, erhielt Papasogli einen Körper, welcher einer Brombestimmung zufolge ein isomeres festes Tetrabromtereben sein kann. — Um das feste *Terpentinölmonochlorhydrat* zu erhalten ist es nach Demselben nicht nöthig, bei einer Temperatur von 0° zu operiren, vorausgesetzt, dafs man reines Terpentinöl anwendet, wodurch schon bei 15° eine vollständige Umwandlung in das feste Product mittelst Chlorwasserstoff erzielt wird. Behandelt man dieses derart mit Chlor, dafs man die Zuleitung des trockenen Gases unterbricht, wenn die Masse an der Oberfläche geschmolzen ist, so erhält man das *Monochlorchlorwasserstoffterpentinöl* ($C_{10}H_{15}Cl$, HCl), einen in Alkohol löslichen, bei 107° schmelzenden Körper. Eine entsprechende *Bromverbindung* erhält man auf ähnliche Weise; sie besitzt den Schmelzpunkt 80°.

Ch. T. Kingzett (1) hat beobachtet, daſs die *Terpene* mittelst der *unvollständigen Oxydation* durch Luft Essigsäure und *Wasserstoffsuperoxyd* bilden. Zu dem Zwecke wurden unter anderen untersucht das *Hesperiden* (von Orangeschale), *Myristicen* (von Muskatnuſs) und *Wurmsamenöl*. Citronenöl und das Parfüm Yhlang-Yhlang lieferten kein Wasserstoffsuperoxyd, woraus sich die Abwesenheit von Terpenen in diesen Oelen ergiebt, und ebenso die untersuchten Körper von der Formel $C_{15}H_{24}$ (2). — Das *Cymol* von verschiedenem Ursprung (aus Campher und Cajeputöl) verhielt sich den Terpenen bezüglich der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd durch Oxydation mittelst Luft gleich, wenn man dasselbe mit Wasser vermischt in offenen Gefäſsen der Sonne aussetzte oder bei 40° einen Luftstrom durch das wässerige Oel leitete. Kingzett schlieſst aus dem letzteren Versuch, daſs (nach den Ansichten Kekulé's (3), welcher die Terpene als aufgelöste Cymole betrachtet) das Cymol die Kernsubstanz der Terpene sei.

G. Schultz (4) berichtet, daſs Er beim Leiten von *Terpentinöl* durch eine glühende Röhre unter Abscheidung von viel Kohle und Wasserstoffentwickelung die Entstehung von *Naphtalin* beobachtet habe.

J. Wreden und B. Znatovich (5) erhielten *Naphtalin* durch Ueberleiten von *Isobutylbenzol*dämpfen über erhitztes Bleioxyd. Das dazu dienende Isobutylbenzol vom Siedepunkte 167° wurde durch Behandeln von 150 g Brombenzol und der entsprechenden Menge Isobutyljodid in Benzollösung (1 Vol.) mit Natrium dargestellt (6).

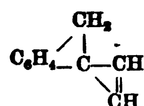
Dieselben (7) erhielten beim Behandeln von *Jodwasserstoff* mit *Naphtalin Hexahydrocymol* ($C_{10}H_{20}$) mit dem Siedepunkte 155° bis 160° und das *Dekahydronaphtalin* ($C_{10}H_{18}$) mit

(1) Rep. Br. Assoc. 1875, (2. Abth.), 48; Monit. scientif. [3] 6, 197. — (2) Church, Jahresber. f. 1875, 858. — (3) Jahresber. f. 1873, 361. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 548. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1606. — (6) Siehe Radziszewski, diesen Bericht S. 399. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 278 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 449.

dem Siedepunkte 175 bis 180°. Berthelot, welcher sich mit der gleichen Reaction beschäftigte, gab dem ersteren Product die Formel $C_{10}H_{22}$ und dem zweiten $C_{10}H_{14}$ *(Diäthylbenzol)*. — Wirkt Jodwasserstoff zugleich mit amorphem *Phosphor* auf Naphtalin (1) ein, so erhält man *Hexa-* und *Oktohydronaphtalin* in Form von farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeiten.

Nach S. Lupton (2) ist *Naphtalin* in Wasser etwas löslich, welche Thatsache durch die Siedepunktsdifferenz zwischen mit Naphtalin versetztem und reinem Wasser (Naphtalinlösung siedet 1° höher) erkannt wurde.

F. Wreden (3) führt einige Thatsachen an, welche die Constitution des *Naphtalins* der Formel :



gemäſs erscheinen läſst.

C. Liebermann (4) hat die zerstreut liegenden Untersuchungen über *Naphtalinderivate,* welche Er (5) zum Theil in Gemeinschaft mit Anderen unternahm, in eine gröſsere Abhandlung vereinigt.

C. Liebermann und F. Palm (6) haben aus dem *β-Naphtylamin* (7) einige andere β-Naphtalinderivate dargestellt. — *β-Naphtol* (8) entsteht aus dem schwefels. Salz desselben mittelst salpetriger Säure. — *β-Bromnaphtalin* wurde durch das β-Naphtylamin aus dem Diazoperbromid mit Alkohol gewonnen, durch Zusatz von Wasser aus dem Rohproduct abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Das β-Bromnaphtalin ($C_{10}H_7Br$) krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 68° schmelzenden Blättchen; es ist in diesem wie in Aether,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1606 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 521 (Corresp.). — (2) Chem. News **33**, 90. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 590. — (4) Ann. Chem. **183**, 225 bis 267. — (5) Jahresber. f. 1873, 385 und 715; f. 1874, 759; f. 1875, 445 und 690. — (6) Ann. Chem. **183**, 267. — (7) Jahresber. f. 1875, 691. — (8) Jahresber. f. 1869, 486.

Chloroform und Benzol leicht löslich, dagegen unlöslich in kaltem Wasser sowie Alkali. — *β-Chlornaphtalin* ($C_{10}H_7Cl$) (1) bildet sich durch Kochen von schwefels. β-Diazonaphtalin mit rauchender Salzsäure. Das anfangs sich abscheidende rothe, nur ganz allmählich erstarrende Oel wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Das so erhaltene Präparat schmilzt bei 61° [nach Rimarenko (siehe unten) ist der Schmelzpunkt des β-Chlornaphtalins gleich 56°] und bildet weiße Blättchen.

W. Rimarenko (2) ist es geglückt, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtol *β-Monochlornaphtalin* ($C_{10}H_7Cl$) zu erhalten, das von Schäffer (3) vergeblich gesucht worden war. Die Reaction wird bewerkstelligt durch Destillation äquivalenter Mengen Phosphorpentachlorid und β-Naphtol über freiem Feuer. Nach der allmählichen Hinzufügung von Wasser zum Destillate wäscht man die ausgeschiedene Masse mit demselben Medium und destillirt sie von neuem, wodurch eine zwischen 260 und 270° übergehende, in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit gesammelt werden kann. Diese besteht aus rohem β-Chlornaphtalin, welches mittelst Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Dasselbe bildet sodann schöne perlmutterglänzende voluminöse Blätter, welche bei 56° schmelzen und bei 256 bis 258° (751 mm Druck) sieden. Sie besitzen das spec. Gewicht 1·2656 bei 16° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Leichter als auf besprochene Weise erhält man das β-Chlornaphtalin übrigens aus dem Natriumsalz der β-Naphtalinsulfosäure durch Destillation desselben mit 2 Aeq. Phosphorpentachlorid. Zu dem Ende zerreibt man das trockene sulfosaure Salz mit 1 Aeq. Phosphorpentachlorid in einem Mörser zusammen, mischt nach Verflüssigung der Masse das zweite Aequivalent des Reagenses hinzu und destillirt über

(1) Vgl. diese Seite. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 663. — (3) Jahresber. f. 1869, 485.

freiem Feuer. Das Destillat wird wie oben auf Chlornaphtalin verarbeitet. — Offenbar dasselbe oben abgehandelte β-Chlornaphtalin erhielten auch P. T. Clève und H. Juhlin-Dannfelt (1) aus dem β-Naphtol auf beschriebene Weise mit der Modification, dafs die Körper mittelst Wasserdampf aus einer Retorte destillirt wurden. Der Schmelzpunkt (55·5°) wie der Siedepunkt 256·5° (corr.) des Körpers ist von den oben angegebenen Daten ein wenig verschieden. — Als Nebenproduct der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf β-Naphtol entsteht nach Rimarenko eine zwischen 290 und 295° siedende flüssige Verbindung, die ziemlich reines *Dichlornaphtalin* sein dürfte.

P. T. Clève (2) beschreibt zwei neue *Dichlornaphtaline* ($C_{10}H_6Cl_2$) (3), welche Er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die resp. Chlorüre der zwei isomeren Naphtalindisulfosäuren (4) erhielt. Die Reaction geht in der Wärme unter Entbindung von Thionylchlorid vor sich und werden die gebildeten Chlorüre mittelst Wasser von den Nebenproducten getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — *δ-Dichlornaphtalin,* aus dem α-Naphtalindisulfochlorid dargestellt, krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in kochendem Alkohol leicht löslich sind und bei 114° schmelzen. — *ε-Dichlornaphtalin* erhält man aus dem β-Naphtalindisulfochlorid; es ist von den isomeren Modificationen des Dichlornaphtalins das wenigst lösliche, krystallisirt in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 135°. — Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlornaphtalinsulfochlorid, welches durch die Diazoverbindung aus der von Clève beschriebenen Nitronaphtalinsulfosäure (5) erhalten worden war, erhielt Dieser das von Atterberg (3) beschriebene, bei 107° schmelzende Dichlornaphtalin. Ersetzt man in der letzteren Säure die Nitrogruppe durch Brom, so läfst

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 258. — (2) Bull. soc. chim. [2] **26**, 244 und 540. — (3) Faust und Saame, Jahresber. f. 1869, 484; Atterberg, dieser Bericht S. 406. — (4) Jahresber. f. 1875, 647 und dieser Bericht : Sulfosäuren. — (5) Jahresber. f. 1875, 648.

sich daraus mittelst Ueberführung in das Chlorid und Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieses ein *Chlorbromnaphtalin* ($C_{10}H_6ClBr$) gewinnen. Dasselbe krystallisirt in farblosen, bei 115° schmelzenden Nadeln. Ein neues *Dibromnaphtalin* ($C_{10}H_6Br_2$) entsteht nach Jolin (1) durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf das α-Dinitronaphtalin (2) und schmilzt bei 129°.

F. Krafft und F. Becker (3) haben die Bildungsweise der isomeren *Dichlornaphtaline* (4) untersucht. Behandelt man reines *Naphtalintetrachlorid* mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nur *α-Dichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 35 bis 36°), während durch Kochen kleiner Mengen (etwa 1 g) des Tetrachlorids am Rückflufskühler für sich nur *β-Dichlornaphtalin* (Schmelzp. 68°) sich bildet. Bringt man endlich gröfsere Mengen von Naphtalintetrachlorid in einer Retorte zum Sieden und unterhält es darin eine Zeit lang, bis die Entbindung von Chlorwasserstoff vorüber ist, so läfst sich aus den zwischen 282 und 288° siedenden Antheilen des gewonnenen Destillats der Masse durch Erstarrenlassen desselben, Absaugen von einem Oel, Krystallisiren des letzteren bei niederer Temperatur und Reinigen mittelst Alkohol α-Dichlornaphtalin (aus dem Oel) und β-Dichlornaphtalin (aus dem abgesaugten festen Product) erhalten.

A. Atterberg (5) hat das Verhalten von *Chlor* gegen geschmolzenes *Nitronaphtalin* untersucht. Leitet man die Reaction der Art, dafs zunächst eine der Bildung des Körpers $C_{10}H_7NO_2Cl_2$ entsprechende Menge Chlor aufgenommen wird, so entsteht ein dickflüssiges Oel, welches bei 0° nicht erstarrt und durch Erhitzen unter Entbindung von Chlorwasserstoff und theilweisem Verlust der Nitrogruppen zerstört wird. Auf diese Weise bildet sich ein Gemenge von Chlornaphtalinen und Nitrochlornaphta-

(1) Bull. soc. chim. [2] 26, 244 und 540. — (2) Aguiar, Jahresber. f. 1869, 478. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1088. — (4) Faust und Saame, Jahresber. f. 1869, 484. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 816, 926, 1187, 1730 u. 1734.

lisen. — *Monochlornaphtalin* nach obiger Reaction gewonnen und durch Rectification gereinigt, stellt eine bei 254 bis 255° siedende Flüssigkeit vor mit dem spec. Gew. 1·2078. Es ist mit dem bekannten Monochlornaphtalin (1) identisch. — *Dichlornaphtalin*, aus der Reactionsmasse durch Destillation abgeschieden und durch Umkrystallisiren mittelst Alkohol gereinigt, ist seinem Schmelzpunkte (107°) nach isomer mit den bekannten Dichlornaphtalinen (Schmelzp. 35 bis 36° resp. 68°) und bildet farblose glänzende Krystallschuppen. — Neben den vorherbeschriebenen Verbindungen treten bei obiger Reaction noch auf: *Trichlornaphtalin* und *Tetrachlornaphtalin*. Ersteres siedet gegen 300°, schmilzt nach dem Umkrystallisiren bei 103° und erscheint übrigens in spröden glänzenden Prismen; auch dieses ist eine neue Verbindung. Das Tetrachlornaphtalin scheidet sich aus dem Rest des Rohproductes durch fractionirte Krystallisation mittelst Alkohol aus und bildet verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, wonach es mit dem bekannten Tetrachlornaphtalin ebenfalls isomer erscheint. — Behandelt man die über 305° siedenden Antheile des Rohproductes, ohne zuvor das Tetrachlornaphtalin daraus abzuscheiden, mit Zinn und Salzsäure, filtrirt von den Amidokörpern (der Hauptsache nach wahrscheinlich aus Naphtylamin bestehend) ab und krystallisirt den Rückstand mehrmals um, so gelingt es, daraus ein *Trichlornaphtalin* zu gewinnen, das sowohl mit dem oben beschriebenen als mit dem bekannten (1) isomer ist. Es bildet lange weiche farblose glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. — Atterberg beschreibt ferner einige neue aus den oben besprochenen Chlornaphtalinen erhaltene Nitroverbindungen. *α-Mononitromonochlornaphtalin* $\left(C_{10}H_6{<}^{Cl}_{NO_2}\right)$ entsteht aus Monochlornaphtalin und Salpetersäure von 1·4 spec. Gew., wenn man dabei jede Erwärmung vermeidet. Es krystallisirt aus Alkohol in concentrisch vereinigten, bei 85° schmelzenden Nadeln, welche

(1) Faust und Saame, Jahresber. f. 1869, 484.

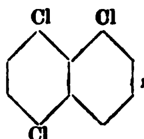
bei der Reduction durch Zinn und Salzsäure *α*-Naphtylamin geben. — *α-Dinitromonochlornaphtalin* $\left(C_{10}H_5\langle{Cl \atop (NO_2)_2}\right)$ läfst sich neben der vorigen Verbindung erhalten, wenn bei derselben Reaction schwach erwärmt, oder neben der folgenden Verbindung, wenn dabei eine concentrirtere Säure verwendet wird. Aus Alkohol gereinigt, in welchem es schwieriger als das Mononitromonochlornaphtalin sowie leichter als das gleich zu beschreibende Isomere löslich ist, krystallisirt es in langen weichen gelben Nadeln, die bei 106° schmelzen. — *β-Dinitromonochlornaphtalin* wird am besten nach der Entfernung der *α*-Verbindung aus Eisessig gereinigt. Es bildet blafs gelbe spröde kurze bei 180° schmelzende Nadeln. — *Nitro-γ-dichlornaphtalin* $\left(C_{10}H_5\langle{Cl_2 \atop (NO_2)}\right)$ entsteht, wenn *γ*-Dichlornaphtalin, dasselbe, welches oben beschrieben wurde, mit Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. ohne Zufuhr von Wärme behandelt wird. Nach einmaligem Umkrystallisiren des Rohproductes aus Eisessig oder Essigäther läfst es sich völlig rein erhalten und besteht sodann aus kurzen schwefelgelben, bei 142° schmelzenden Prismen, die in Alkohol schwer löslich sind. Behandelt man die soeben beschriebenen Nitrochlornaphtaline mit *Phosphorpentachlorid*, so wird die Nitrogruppe derselben völlig durch Chlor ersetzt und es bilden sich sonach *Chlornaphtaline.* Die Einwirkung wird durch Erhitzen in einer Retorte erzielt. Mononitromonochlornaphtalin verwandelt sich dabei in *β-Dichlornaphtalin* (Schmelzp. 68°) (1), welches nach Atterberg eine *α*-*α*-Verbindung ist. Mononitro-*γ*-dichlornaphtalin liefert ein (*δ*-)*Trichlornaphtalin*, das durch Destillation mit hochgespannten Wasserdämpfen und darauf folgendem mehrmaligem Umkrystallisiren gereinigt in weichen farblosen Nadeln krystallisirt, bei 131° schmilzt und durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in eine Dichlorphtalsäure sich verwandelt. Dem Schmelzpunkte

(1) Jahresber. f. 1869, 484.

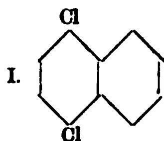
nach ist es mit den oben abgehandelten Trichlornaphtalinen isomer. Der gleiche Körper entsteht aus dem *β-Dinitronaphtalin* (1) neben einer kleinen Menge eines neuen (ζ-)*Dichlornaphtalins*, sowie auch aus dem α-Dinitromonochlornaphtalin und β-Dinitromonochlornaphtalin durch Phosphorpentachlorid. Aus dem bei der ersteren Reaction entstehenden Rohproducte kann es mittelst Destillation und Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, aus dem anderen durch Erhitzen bis 180° in einem Strome von Wasserdämpfen rein erhalten werden. Das β-Dinitronaphtatin wird dabei zweckmäfsig, ehe es mit dem Phosphorchlorid in Berührung kommt, in einem Glycerinbad bis zum Schmelzen erhitzt und sodann allmählich mit dem Reagens versetzt. Behandelt man das *α-Dinitronaphtalin* auf gleiche Weise, so erhält man γ-Dichlornaphtalin (siehe oben). — Im Anschlusse hieran theilt Atterberg mit, dafs Er durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *α-Nitronaphtol* eine geringe Menge eines Körpers erhalten habe, welcher dem Schmelzpunkte nach (57°) als β-Dichlornaphtalin sich erwies. Derselbe hat auch das oben beschriebene Nitro-γ-dichlornaphtalin durch Behandeln mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in ein *Dinitro-γ-dichlornaphtalin* $\left(C_6H_4\langle{Cl_2 \atop (NO_2)_2}\right)$ übergeführt, eine in hellgelben spröden prismatischen Nadeln krystallisirende Verbindung, die in Eisessig schwierig löslich ist und bei 246° schmilzt. Erwärmt man das Nitro-γ-dichlornaphtalin längere Zeit mit Zinn und Salzsäure, so bildet sich daraus *Monochlornaphtylamin*. Das *Zinndoppelsalz* desselben ($C_{10}H_6ClNH_2 . HCl + SnCl_2$) krystallisirt in grofsen schönen in Wasser schwer löslichen Krystallblättern; das *Hydrochlorat* ($C_{10}H_6ClNH_2 . HCl + 2 H_2O$) in langen Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Erwärmt man dieses mit überschüssiger Schwefelsäure, so verwandelt es sich in des *Sulfat* ($C_{20}H_6ClNH_2 . SH_2O_4$), welches in länglichen in Wasser löslichen Blättern krystallisirt.

(1) Jahresber. f. 1869, 476 u. 478.

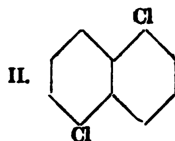
Das freie *Chlornaphtylamin* ($C_{10}H_6Cl . NH_2$) bildet weifse flockige, bei 93 bis 94° schmelzende Massen; es ist eine schwache Base, deren Salze durch Eisenchlorid unter anfänglicher Graugrünfärbung der Masse gefällt werden. — Atterberg ergeht sich endlich über die *Constitution* einiger von Ihm (siehe oben) dargestellter *Naphtalinverbindungen*. Das *δ-Trichlornaphtalin* besitzt darnach die Constitution :



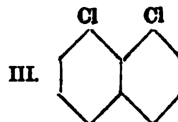
weil es dargestellt werden kann sowohl aus den Mononitroverbindungen der β- und γ-Dichlornaphtaline als auch aus dem β-Dinitronaphtalin. Die Constitution der oben abgehandelten *Dichlornaphtaline* ergiebt sich nach Demselben folgenden Schematen gemäfs :



β-Dichlornaphtalin



γ-Dichlornaphtalin



ζ-Dichlornaphtalin.

Für die Formel I. läfst sich anführen, dafs das so bezeichnete Dichlornaphtalin dargestellt wurde aus dem Nitronaphtol, welches nach Liebermann (1) die α-α-Stellung besitzt. Den Chlornaphtalinen entsprechen sodann verschiedene Naphtalinderivate, welche aufzuzählen an dieser Stelle indessen ebensowenig geboten erscheint wie die Anführung des Atterberg'schen Beweises für die Existenz von 4 α-Stellungen am Naphtalin.

O. Hausamann (2) hat α- und *β-Cyannaphtalin* in der Weise *bromirt*, dafs Er zu ihrer Lösung in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom allmählig zusetzte und dann am

(1) Jahresber. f. 1874, 759. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1516; vgl. Hausamann, Naphtoësäure in diesem Bericht.

Rückflufskühler erwärmte, bis kein Bromwasserstoff mehr entwich. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein flüssiger Rückstand, der bald zu einer braungelben Masse erstarrt. Aus dieser erhält man durch Digeriren und Waschen mit kaltem Alkohol die Bromcyannaphtaline $C_{10}H_6BrCN$ als weifse Pulver, welche durch Umkrystallisiren und schliefslich Sublimation zu reinigen sind. Das *Brom-α-cyannaphtalin* schmilzt bei 147°, das *Brom-β-cyannaphtalin* bei 148 bis 149°. Beide lösen sich leicht in Chloroform und Benzol, sowie in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in den kalten Flüssigkeiten.

R. Ebert und V. Merz (1) stellten durch Destillation der trockenen Kalium- oder Natriumsalze der α- und β-Naphtalindisulfosäure (2) mit dem 1 ½ fachen Gewicht Cyankalium zwei isomere *Dicyannaphtaline* $C_{10}H_6(CN)_2$ dar. Die Ausbeute stieg bei Operationen in kleinem Mafsstabe (10 g Disulfonaphtalat) bis auf 40 Proc. der theoretischen. Man reinigt das Destillationsproduct (eine hellgelbe krystallinische Masse, zum Theil auch lange Nadeln) durch Auswaschen mit Wasser, Trocknen, Behandeln mit heifsem Ligroin oder Aether zur Entfernung des gelben Farbstoffes und Umkrystallisiren aus siedendem Eisessig. Beide Dicyannaphtaline sublimiren leicht und fast ohne Rückstand in langen, weifsen, glänzenden Nadeln. Das *α-Dicyannaphtalin* schmilzt bei 267 bis 268°, das *β-Dicyannaphtalin* bei 296 bis 297° (3); das letztere ist im Allgemeinen schwerer löslich, von siedendem Aether, Weingeist und Benzol wird es fast gar nicht gelöst. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200 bis 210° oder Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge werden sie in zwei isomere Naphtalindicarbonsäuren (4) übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 604. — (2) Dieser Bericht: Sulfosäuren. (3) Destillirt man rohes, beide Isomere enthaltendes Dikaliumdisulfonaphtalat mit Cyankalium und unterwirft das Product der fractionirten Krystallisation, so erhält man zwei Hauptfractionen von den Schmelzpunkten 156° und 254°, welche also den von Baltzer und Merz (Jahresber. f. 1869, 468) beobachteten nahe liegen (molekulare Verbindungen?). Die reinen Substanzen haben die oben angegebenen Schmelzpunkte. — (4) Dieser Bericht: Aromatische Säuren.

C. Liebermann und W. Hammerschlag (1) haben ein neues *Dinitronaphtalin* $\left(C_{10}H_6\begin{smallmatrix}NO_2\ (\alpha)\\ NO_2\ (\beta)\end{smallmatrix}\right)$ dargestellt aus Dinitroacetnaphtalid (Schmelzpunkt 247°) (2), welches man durch Eintragen von in Eisessig gelöstem Acetnaphtalid in Salpetersäure gewinnt, und zwar auf die Weise, dafs man eine dem verwendeten Acetnaphtalid entsprechende gleiche Gewichtsmenge rauchender Salpetersäure in Anwendung bringt, das Ganze auf dem Wasserbade bei mäfsiger Temperatur bis zur Vollendung der Reaction behandelt und endlich die Masse zwölf Stunden lang sich selbst überläfst. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig wird das abgeschiedene Rohproduct gereinigt. Zur Gewinnung des Dinitronaphtalins wird das Acetylderivat durch Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 140° zersetzt und das so gebildete *Dinitronaphtylamin* $\left(C_{10}H_5\begin{smallmatrix}NH_2\\ (NO_2)_2\end{smallmatrix}\right)$, welches citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 235° zeigt, mittelst salpetriger Säure und Alkohol zersetzt. Zur Reinigung behandelt man sodann das harzige Rohproduct mit Natriumhydroxyd und krystallisirt es darnach aus wässerigem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Dieses Dinitronaphtalin bildet hellgelbliche Nadeln, die bei 144° schmelzen. — Das erwähnte Acetylderivat verwandelt sich durch Kochen mit Natriumhydroxyd in *α-Dinitronaphtol* (Schmelzpunkt 137 bis 139°).

J. Stenhouse und Ch. E. Groves (3) haben als Nebenproduct bei der Bereitung der β-Naphtalinsulfosäure zwei *Naphtalinsulfone* aufgefunden von der Formel $C_{20}H_{14}SO_2$. Um dieselben in gröfserer Menge zu erhalten, hat man reines Naphtalin anzuwenden, das man durch mehrstündiges Erhitzen von reinstem Handelsproduct mit wenig Schwefelsäure auf 180°, Destillation der resultirenden schwarzen Masse im Wasserdampfstrome und Wiederholen dieses Processes gewinnt, bis der Koh-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 838; Ann. Chem. 183, 271. — (2) Rother, Jahresber. f. 1871, 718. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 682.

lenwasserstoff sich bei 100° in einem Ueberschufs von concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung auflöst. Im Uebrigen verfährt man folgendermafsen. Ein Gemisch von 8 Thl. dieses Naphtalins mit 3 Thl. Schwefelsäure wird in einer geräumigen Retorte auf 180° erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, bis kein Wasser mehr in die Vorlage destillirt, welches etwa drei Stunden in Anspruch nimmt. Nach der Abkühlung auf 100° werden sodann der Masse 4 Thl. kochenden Wassers hinzugefügt und die Mischung ausgegossen. Das erkaltete Product bildet zwei Schichten, von denen die untere, eine schmutzig grüne teigige Krystallmasse, aus ziemlich reiner β-Naphtalinsulfosäure, die obere, ein fester blafsbräunlichgelber Kuchen, aus einem Gemisch der neuen Schwefelverbindungen mit Naphtalin besteht. Letzterer wird darauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wodurch das damit flüchtige Naphtalin von den zurückbleibenden Schwefelverbindungen sich trennt. Kocht man diese, welche bei gewöhnlicher Temperatur einen festen Kuchen bilden, mit Schwefelkohlenstoff aus, so krystallisiren aus dem Filtrat prismatische Krystalle von *α-Naphtalinsulfon* aus, die indessen mit knäulförmigen (β-Naphtalinsulfon, siehe unten) Massen vermischt sind. Um sie von diesen zu befreien, krystallisirt man sie abwechselnd aus Alkohol und Schwefelkohlenstoff fractionirend um, wodurch sie in farblosen, in siedendem, Alkohol, wie in Aether und heifsem Schwefelkohlenstoff ziemlich in heifsem Benzol und Eisessig leicht löslichen, bei 123° schmelzenden Formen erhalten werden. Die neue Verbindung wird von heifser concentrirter Schwefelsäure gelöst, durch Salpetersäure in ein Nitroderivat übergeführt und durch Chromsäure in Eisessig oxydirt. Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Theil der rohen Sulfonverbindungen besteht fast gänzlich aus *β-Naphtalinsulfon* und kann mittelst Alkohol gereinigt werden. Dieses bildet sodann farblose seidenartige Nadeln, welche bei 177° (1) schmelzen, die empirische Formel des α-Naphtalinsul-

(1) Siehe den folgenden Artikel.

fons besitzen, wenig löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Petroleum und kaltem Benzol und ziemlich löslich in heifsem Benzol und Eisessig sind. Durch concentrirte heifse Schwefelsäure werden sie wie die α-Verbindung aufgenommen; durch warme Salpetersäure von 1·45 spec. Gewicht in ein Nitroderivat übergeführt, das mittelst Zinn und Salzsäure einen Amidokörper liefert, und durch Chromsäure in Eisessig oxydirt. — Zu obiger Mittheilung macht V. Merz (1) eine persönliche Bemerkung.

P. T Clève (2) beschreibt gleichfalls ein bereits von Berzelius (3) erhaltenes *Naphtalinsulfon*, welches Er (Clève) wie Stenhouse und Groves (siehe oben) aus der rohen Naphtalinsulfosäure in Form eines in Wasser unlöslichen Rückstandes erhielt. Durch häufiges Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt krystallisirt es in weifsen langen, bei 175·5° schmelzenden Nadeln, die in kochendem Alkohol und Aether schwer, in Benzol sehr leicht löslich sind und durch alkalische Lösungen nicht angegriffen werden. Ihre Formel ist $C_{10}H_7$-SO_2-$C_{10}H_7$; sie sind wahrscheinlich identisch mit dem oben beschriebenen β-Naphtalinsulfon. Mit Fünffach-Chlorphosphor auf 180° erhitzt giebt die Verbindung neben Phosphortrichlorür, welches aus der Retorte, worin der Procefs zweckmäfsig vor sich geht, destillirt, einen festen Körper, der zum Theil in der Vorlage sich ansammelt, zum Theil in der Retorte verbleibt. Vom Phosphorchlorür trennt man ihn mittelst Wasser und aus dem Retortenrückstande, worin er mit einem durch Ammoniak zersetzbaren Chlorür vorkommt, gewinnt man ihn auf die Weise, dafs man denselben mit Ammoniak eine Weile kocht und den hinterbleibenden unlöslichen Antheil mit Aether behandelt, welcher ihn daraus aufnimmt. Durch Destillation gereinigt stellt die neue Verbindung eine bei 53° schmelzende und bei 254° siedende, in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure leicht lösliche Substanz vor, die mit Wasserdämpfen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1051. — (2) Bull. soc. chim. [2] 25, 256. — (3) Abhandlungen der Academie der Wissenschaften zu Stockholm 1837, 66.

flüchtig ist und die Zusammensetzung $C_{10}H_7Cl$ besitzt. Ihren Eigenschaften nach ist dieselbe isomer mit dem bekannten *Monochlornaphtalin* und entspricht dem β-Naphtol. — Der oben erwähnte, durch Ammoniak aus dem Retortenrückstand ausgezogene Körper ist ein *Naphtalinsulfamid* von der Formel $C_{10}H_7.SO_2NH_2$, das in kleinen glänzenden Nadeln krystallisirt, bei 213° schmilzt und auch aus dem *β-Naphtylsulfochlorid* durch Behandeln mit Ammoniak entsteht. Demgemäfs zersetzt sich das Sulfonaphtalid mit Phosphorpentachlorid in β-Chlornaphtalin und β-Naphtalinsulfochlorid ($C_{10}H_7$-SO_2-$C_{10}H_7$ + PCl_5 = PCl_3 + $C_{10}H_7Cl$ + $C_{10}H_7SO_2Cl$).

B. Aronheim (1) erhielt auf folgende Weise *Tolylbutylen.* Den Gewichtsmengen von 1 Mol. Metaxylylchlorid $\left(C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CH_2Cl}\right)$, 1 Mol. Jodallyl und 4 Atomen Natrium entsprechende Antheile wurden nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volum Toluol auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Reaction erwärmt, sodann zur Mäfsigung der letzteren abgekühlt und von neuem auf dem Wasserbade (6 bis 8 Stunden lang) behandelt. Der reine Kohlenwasserstoff $\left(C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CH_2.C_3H_5}\right)$ schied sich aus dem Rohproduct durch Abfiltration von dem entstandenen Salzgemisch sowie unangegriffenem Natrium und fractionirte Destillation ab. Derselbe bildet ein bei 195° siedendes wasserhelles, süfslich riechendes Liquidum, welches sich mit Brom zu einem farblosen, bei —10° nicht erstarrendem Oel vereinigt. — Als Nebenproducte bei der Reaction zwischen Xylylchlorid und Jodallyl entstehen noch *Diallyl* und *Dixylyl.*

E. Paternò und P. Spica (2) haben die Synthese des *Propylisopropylbenzols* $\left(C_6H_4{}^{C_3H_7}_{CH_2C_2H_5}\right)$ bewerkstelligt durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cumylchlorid. Die Reaction geht ziemlich energisch vor sich und hat man zweckmäfsig das Zink-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1789. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 99; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 581 (Corresp.).

äthyl in das letztere unter Abkühlen einzutröpfeln. Der neue Körper ist eine zwischen 205 und 208° siedende Flüssigkeit, dessen Entstehung von höher siedenden Condensationsproducten begleitet wird.

Nach A. Christomanos (1) entsteht *Diphenyl* beim Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240°; auch bei der Zersetzung von Brombenzol durch Natrium oder Zink derart, daſs diese Metalle die Kathode einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Kette bilden, entsteht leicht Diphenyl. — Eine wahrscheinlich aus Diacetyl bestehende flüchtige Flüssigkeit bildet sich aus *Acetylchlorür* und Natrium mit Hülfe des galvanischen Stromes.

W. Smith (2) erhielt beim Durchleiten gemischter Dämpfe von *Antimontrichlorid* und *Benzol* durch eine rothglühende Röhre *Diphenyl* nach der Gleichung $6(C_6H_6) + 2SbCl_3 = C_6H_5\text{-}C_6H_5 + 6HCl + 2Sb$. Das gleiche Product wurde nach einer ähnlichen Reaction von *Zinnchlorid* auf Benzol erhalten. *Toluol* und Antimontrichlorid wirken nur unter Bildung theeriger Massen bei höherer Temperatur auf einander, dagegen liefert *Naphtalin* mit Antimontrichlorid einerseits als auch Zinnchlorid andererseits zusammengebracht unter den angegebenen Bedingungen *Isodinaphtyl* (3) vom Schmelzpunkte 186 bis 187°.

Durch Reduction des *Isodinitrodiphenyls* (4) erhielt G. Schultz (5) eine mit dem Benzidin isomere Verbindung, die Er *Diphenylin* $[C_{12}H_8(NH_2)_2]$ nennt. Dieselbe wird auf die Weise dargestellt, daſs man zunächst den Nitrokörper durch Schwefelwasserstoff in Isoamidonitrodiphenyl (6) verwandelt und dieses durch Zinn und Salzsäure weiter reducirt. Aus der Rohmasse wird der Körper nach dem Ausfällen des Zinns durch Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren des entstandenen weiſsen Niederschlags aus verdünntem Alkohol gewonnen. Er

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 83 (Corresp.). — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 30; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 467. — (3) Jahresber. f. 1871, 487. — (4) Jahresber. f. 1875, 407. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 547 — (6) Jahresber. f. 1875, 764.

bildet glänzende grofse, bei 53° schmelzende Blätter, die schwierig in kaltem, leichter in kochendem Wasser, sowie leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Die *Salze* des Diphenylins sind allgemein schwerlöslich in kaltem Wasser und krystallisiren entweder in Blättchen oder Nadeln, das *salzs. Salz* [$C_{12}H_8(NH_2)_2$. HCl] krystallisirt in Blättchen. Behandelt man die Salze des Diphenylins mit Oxydationsmitteln (Chromsäure, Kaliumpermanganat, Chlor), so entstehen daraus braunschwarze Niederschläge.

C. Gräbe (1) bemerkt, dafs das von Ihm ausführlich untersuchte *Diphenylendisulfid* (2) von Stenhouse (3) entdeckt sei.

P. Barbier (4) hat Seine (5) Untersuchungen über *Fluorenderivate* ausführlicher mitgetheilt. Von neuen untersuchten Verbindungen ist noch nachzutragen: *Tribromfluoren* ($C_{13}H_7Br_3$). Dasselbe bildet sich entweder aus einer Lösung von Fluoren in Schwefelkohlenstoff und Brom oder aus dem Dibromfluoren, indem man es mit der entsprechenden Menge Brom erwärmt. Aus Schwefelkohlenstoff sehr häufig umkrystallisirt bildet der neue Körper hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 161 bis 162°, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind und sich über ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzen. Ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist fast gleich mit derjenigen des Dibromderivats, wodurch sie von diesem, welches dem Rohproduct beigemengt ist, nur sehr schwierig zu trennen sind. Das Tribromid löst sich auch in heifsem Benzol. — *Tetrabromfluoren* ($C_{13}H_6Br_4$) ähnelt dem Tribromfluoren. — *Mononitrofluoren* ($C_{13}H_9NO_2$) bereitet man durch Kochen von Fluoren mit käuflicher Salpetersäure, die vorher mit dem Zweifachen ihres Volums verdünnt wurde, während vierundzwanzig Stunden. Das Nitroproduct wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol gereinigt und bildet sodann ein dunkel-

(1) Ann. Chem. **180**, 234. — (2) Jahresber. f. 1875, 398. — (3) Jahresber. f. 1865, 532. — (4) Ann. chim. phys. [5] **7**, 479. — (5) Jahresber. f. 1875, 415; f. 1874, 414.

rothes Pulver, welches bei einer ziemlich hohen Temperatur unter Zersetzung schmilzt. — *Dinitrofluoren* [$C_{13}H_8(NO_2)_2$] erhält man durch Auflösen von Fluoren in einem Gemenge von gleichen Raumtheilen rauchender Salpetersäure und Eisessig und Abkühlen der Auflösung. Durch Wasser abgeschieden, getrocknet und sodann aus einer Mischung von Nitrobenzol und leichtem Steinkohlentheeröl gereinigt bildet das Dinitrofluoren röthlichgelbe Nadeln, die oberhalb 260° unter Veränderung schmelzen, vorausgesetzt, dafs vorsichtig erwärmt wurde. Ungestüm erhitzt zersetzen sie sich unter Feuererscheinung. — Mit Schwefelsäure giebt das Fluoren eine *Sulfosäure*. — Durch Jodwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren bei 275° wird das Fluoren in *Benzol* und *Toluol* zerlegt, wodurch Barbier zu der Formel $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$ für das Fluoren kommt. Versuche zur Synthese desselben aus seinen Spaltungsproducten mittelst Durchleiten dieser Körper durch ein glühendes Rohr im Dampfzustande waren indefs ohne Erfolg. Behandelt man das Fluoren mit Jodwasserstoff von 1·5 spec. Gewicht und rothem Phosphor bei 200°, so erhält man einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{13}H_{28}$ (?).

Nach P. Barbier (1) erhält man das *Phenyltoluol* (C_6H_5-C_6H_4-CH_3) durch Behandeln eines Gemenges von flüssigem Monobromtoluol und Monobrombenzol mit Natrium in gelinder Wärme. Zur Reinigung stellt man die oberhalb 240° destillirenden Antheile des Rohproductes in eine Kältemischung, um eine kleine Quantität entstandenen Diphenyls abzuscheiden und rectificirt die gewonnene Flüssigkeit mehrmals über Natrium. Das Phenyltoluol siedet bei 255 bis 260° und spaltet sich durch Erhitzen in einem luftleeren Rohr bei 500 bis 600° in Benzol und Toluol unter Kohleabscheidung.

(1) Ann. chim. phys. [5] 7, 518.

Th. Carnelley (1) berichtet über *Tolylphenyl* (C_6H_5-C_6H_4-CH_3). Dasselbe wird dargestellt durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Parabromtoluol (2) und Brombenzol, das in reinem Aether aufgelöst ist. Die Reaction geht zweckmäfsig in einem durch kaltes Wasser gekühlten Kolben vor sich und werden die Bromüre in 2 Vol. Aether gelöst und in nicht zu grofser Menge (etwa 200 g Masse) in Anwendung gebracht. Der neue Körper ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch; die in einer Kältemischung zu grofsen farblosen, bei —2 bis —3° schmelzenden, bei 263 bis 267° siedenden Krystallen erstarren. Sein spec. Gewicht beträgt 1·015 bei 27°; er löst sich aufser in Alkohol und Aether auch in Eisessig. Durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure (1 : 3½) sowie durch Chromsäure in Eisessig wird das Tolylphenyl zu *Diphenylcarbonsäure* (3) oxydirt. Behandelt man mit einem Ueberschufs an Chromsäure, so bildet sich aus dem Tolylphenyl *Phtalsäure*, aus welchem Verhalten hervorgeht, dafs das letztere ein Paraderivat ist. — *Mononitrotolylphenyl* ($C_{12}H_8NO_2.CH_3$) entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure (1·45 spec. Gew.) auf den in (3 Thl.) Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich neben einer isomeren (flüssigen) Modification. Es bildet schöne, bei 141° schmelzende, in kaltem sehr wenig, in heifsem Alkohol leicht lösliche Krystalle. Werden dieselben mit Zinn und concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Wärme einige Tage lang behandelt, so erhält man aus der Masse durch Schwefelwasserstoff, Abfiltration des entstandenen Zinnsulfürs, Verdampfen der Lösung zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mittelst Natriumhydroxyd und Ausschütteln mit Aether eine Lösung, die nach der Abdunstung Krystalle vom Schmelzpunkt 93 bis 97° (wahrscheinlich *Monoamidotolylphenyl*) hinterläfst. Dieselben lassen sich durch Salzsäure in eine sehr schwer lösliche *Hydrochlorverbindung* verwandeln, die

(1) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 18. — (2) Hübner und Wallach, Jahresber. f. 1869, 407. — (3) Schultz, Jahresber. f. 1873, 685 und Doebner, Jahresber. f. 1874, 663.

zwischen 280 und 283° unter Schwärzung schmilzt und mit Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz bildet. — *Dinitrotolylphenyl* [$C_{12}H_7(NO_2)_2CH_3$] bereitet man durch Hinstellen bei gewöhnlicher Temperatur eines Gemisches von 1 Thl. Schwefelsäure, 6 Thl. Salpetersäure (1·45 spec. Gew.) und 3 Thl. des Kohlenwasserstoffs. Die nach einiger Zeit fest gewordene Masse wäscht man mit heifsem Wasser und krystallisirt aus Alkohol um. Der reine Körper schmilzt bei 153 bis 157° und bildet weifse, in heifsem Alkohol lösliche Nadeln.

Nach P. Barbier (1) ist das *Phosen* von Fritzsche (2) ein Gemenge von Phenanthren und Anthracen.

W. Leppert (3) stellte Oxydationsversuche mit *Dibenzyl* und einigen seiner *Derivate* an. Das Dibenzyl oxydirt sich, wenn es in Eisessig gelöst, mit Chromsäure erwärmt wird, nur langsam und liefert sowohl hierdurch als auch durch Oxydation mittelst übermangans. Kali's in alkalischer Lösung *Benzoësäure*. Ein Zwischenproduct der Oxydation konnte nicht aufgefunden werden. *Dinitrodibenzyl* (4), unter Anwendung einer Salpetersäure von 1·52 spec. Gew. erhalten und entgegengesetzt den früheren Angaben in bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirend, oxydirt sich durch Chromsäure in Eisessig zu *Paranitrobenzoësäure* (Schmelzpunkt 233 bis 235°); ein gleiches Resultat giebt bei demselben Procefs *Isodinitrodibenzyl* (4), wobei indefs zu bemerken, dafs die Ausbeute an Paranitrobenzoësäure erheblich geringer als bezüglich des Dinitrodibenzyls ist. *Dibromdibenzyl* (4) endlich verwandelt sich bei der Oxydation mit chroms. Kalium und Schwefelsäure in *Parabrombenzoësäure* (Schmelzpunkt 245 bis 246°).

O. Doebner (5) oxydirte das *Ditolyl* und erhielt dadurch *Diphenyldicarbonsäure* [$(C_6H_4)_2(COOH)_2$] (6). Die Reaction vollzieht sich in Eisessiglösung und wird zweckmäfsig in der Art

(1) Ann. chim. phys. [5] 7, 526. — (2) Jahresber. f. 1868, 404. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 14. — (4) Stelling und Fittig, Jahresber. f. 1865, 550. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 2. — (6) Jahresber. f. 1874, 668.

ausgeführt, dafs man die Chromsäure dem Gemische allmählich hinzufügt.

W. Städel (1) theilt mit, dafs Er unter den durch Einwirkung von Zinkstaub auf *Benzophenon* entstehenden Producten neben den früher von Ihm (2) beschriebenen auch *Tetraphenyläthan* (3) aufgefunden habe.

H. Morton (4) giebt eine vorläufige Mittheilung über *Thallen* (5), einen neuen Kohlenwasserstoff, welcher in den letzten Antheilen von der Destillation des Petroleums, wenn die Retorte schon rothglühend geworden, sich vorfindet. Es scheint mit dem Anthracen isomer zu sein und wurde bereits 1872/73 von Morton entdeckt.

P. Barbier (6) hat das *Sulfostilben* ($C_{14}H_{12}S$) aus den zur Bereitung des Stilbens dienenden trocknen Destillationsproducten des Benzylsulfürs abgeschieden. Es bildet leichte weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 168 bis 169°, verbindet sich mit Pikrinsäure zu rothen unbeständigen Nadeln sowie mit dem Fritzsche-schen Reagens (7) zu hellgelben rhombischen Lamellen.

W. H. Perkin (8) erhielt *Anthracendibromid* durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Anthracen bei 0°. Das Brom wird zu dem Ende gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst. Der neue Körper ($C_{14}H_{10}Br_2$) scheidet sich aus der Masse in Gestalt von weifsen glänzenden Prismen ab, die mit Aether gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden. Dieselben zersetzen sich schon an der Luft unter Entbindung von Bromwasserstoff, sind in Alkohol, Aether, sowie Schwefelkohlenstoff schwierig löslich und geben bei der Oxydation Anthrachinon. Durch Erhitzen wird das Dibromid in *Monobromanthracen* ($C_{14}H_9Br$) verwandelt, welches letztere sich übrigens auch direct aus Brom und Anthracen in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur bildet. Monobroman-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 562. — (2) Jahresber f. 1873, 493. — (3) Jahresber. f. 1875, 290. — (4) Chem. News 34, 188. (5) Jahresber. f. 1873, 158. — (6) Ann. chim. phys. [5] 7, 522. — (7) Jahresber. f. 1867, 603. — (8) Chem. News 34, 145.

thracen krystallisirt in langen gelben Nadeln, die bei 100° schmelzen, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Alkohol und auch in Eisessig löslich sind. — *Monochloranthracen* (1) entsteht nach Perkin auch durch Erhitzen von Anthracendichlorid und ist ein bei 103° schmelzender, in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol leicht, sowie ziemlich in Eisessig löslicher Körper.

O. Miller (2) beschreibt ein neues *Dibromanthracen* ($C_{14}H_8Br_2$), welches Er durch Reduction des Dibromanthrachinons mittelst Jodwasserstoff und rothem Phosphor bei 150° (während 8 Stunden) erhielt. Der neue Körper krystallisirt aus Alkohol in goldgelben parallelogrammförmigen Tafeln, die bei 190 bis 192° schmelzen. Es löst sich schwierig in Benzol und Alkohol, wird von conc. Schwefelsäure zu einer rothbraunen Flüssigkeit aufgenommen, aus welcher Wasser unverändertes Dibromanthracen ausfällt und geht durch Oxydation in dasselbe Dibromanthrachinon über, aus welchem es gewonnen war.

P. Barbier (3) berichtet über die Synthese des *Phenanthrens*. Wenn man ein Gemenge von *Diphenyl* und Aethylen in Dampfform durch eine rothglühende Röhre leitet, so erhält man ein Gemenge von Benzol, *Styrol*, *Anthracen* und *Phenanthren* neben unverändertem Diphenyl. Das durch die Pikrinsäureverbinbung gereinigte, als Hauptproduct bei diesem Procefs sich bildende Phenanthren wurde in das Monobromderivat sowie Tetrahydrür übergeführt. Letzteres spaltete sich bei Rothglühhitze (4) in Phenanthren unter Bildung von Benzol.

P. Miquel (5) beschreibt das *Benzylnaphtalin* ($C_{10}H_7$-CH_2-C_6H_5), einen Körper, den Er durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Naphtalin und Benzylchlorid erhielt. Man mischt zu dem Ende das Naphtalin (140 Thl.) mit dem Zink (20 Thl.), fügt das Benzylchlorid (100 Thl.) hinzu

(1) Jahresber. f. 1861, 679. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1441 (Corresp.); Ann. Chem. 183, 366; vgl. auch Th. Müller, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1608 (Corresp.). — (3) Ann. chim. phys. [5] 7, 532. — (4) Dieser Bericht S. 418. — (5) Bull. soc. chim. [2] 26, 2.

und erhitzt gelinde. Die sodann etwas heftig auftretende Reaction mildert man durch Einsetzen des Gefäfses in lauwarmes Wasser bis zur Vollendung und reinigt das syrupöse Rohproduct durch Decantiren, erneute Destillation, Abpressen des Destillats und Umkrystallisiren des letzteren aus Aether-Alkohol. Das reine Benzylnaphtalin bildet farblose klinorhombische Prismen vom Schmelzpunkt 58·6° und Siedepunkt zwischen 350 und 340°, die ein spec. Gew. von 1·166 besitzen bei 17°. Es ist in 30 Thl. kochenden Alkohols und in 2 Thl. Aether sowie Schwefelkohlenstoff von gewöhnlicher Temperatur löslich und löst sich auch in Chloroform, Benzol, Toluol und Petroleum. Durch Einwirkung von Brom in Schwefelkohlenstofflösung giebt der neue Körper ein syrupartiges *Monobromderivat* und mit rauchender Salpetersäure behandelt, geht er in ein *Trinitroderivat* $[C_{17}H_{11}(NO_2)_3]$ über, das sich aus einem Gemisch von Aether und Essigsäure im amorphen Zustande abscheidet. — *Benzylnaphtylsulfosäure* $(C_{17}H_{13}SO_2OH)$ bildet sich aus dem Kohlenwasserstoff durch ein Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure und wird durch das Bleisalz gereinigt. Sie ist nicht krystallisirbar, ebensowenig wie ihre Kupfer-, Silber- und Bleisalze es sind. Ihr *Kaliumsalz* krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln von der Formel $C_{17}H_{13}SO_2OK + H_2O$. — Das Benzylnaphtalin verbindet sich auch mit *Pikrinsäure* zu einer über 100° unter Zersetzung schmelzenden Substanz.

O. Burg (1) berichtet über einen *Kohlenwasserstoff* aus *Braunkohlentheer*. Aus den hochsiedenden Antheilen des letzteren, aus welchen das Paraffin herauskrystallisirt ist, können durch Pikrinsäure in Benzol Verbindungen abgeschieden werden, welche nach der Zersetzung mittelst Ammoniak ein Oel hinterlassen, das durch Chlor oder Brom in je einen Körper von der annähernden Formel $C_{18}H_8Br_4$ resp. $C_{18}H_8Cl_4$ übergeht. Diese *Halogenverbindungen* kann man auch direct durch Einwirkung

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1207.

der betreffenden Halogene auf das rohe nur vom Paraffin gereinigte Oel des Braunkohlentheers, nach dem Verdünnen mit Benzol, erhalten. Erhitzt man die Chlorverbindung mit Zinkstaub, so bildet sich ein in schönen Blättern krystallisirender *Kohlenwasserstoff*, der in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, sowie Chloroform löslich ist, grüngelb fluorescirende Lösungen zeigt und bei 122° schmilzt. Sein Siedepunkt liegt über 360°; er besitzt die Formel $C_{18}H_{12}$. Löst man denselben in Chloroform und versetzt mit Brom, so entsteht eine *Bromverbindung* von der Zusammensetzung $C_{18}H_{9}Br_{3}$, welche äufserlich der oben beschriebenen sehr ähnlich ist. Durch Chromsäure wird der Kohlenwasserstoff in ein *Chinon* der Formel $C_{10}H_{6}O_{2}$ übergeführt, das eine rothbraune Farbe besitzt, in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Eisessig löslich ist und nicht krystallisationsfähig zu sein scheint.

Ueber die Untersuchungen von A. G. Ekstrand (1) betreffend die Derivate des *Retens* wurde schon früher (2) berichtet.

Nach Mittheilung von Th. Zincke (3) werden bei der Oxydation von α- und β-*Dibenzylbenzol* (4) resp. zwei ketonartige Körper gewonnen von der Formel $C_{20}H_{14}O_{2}$. Dieselben sind als α- und resp. β-*Dibenzoylbenzol* (C_6H_5-CO-C_6H_4-CO-C_6H_5) aufzufassen und werden am besten mittelst Chromsäure in Eisessig dargestellt. Das α-Dibenzoylbenzol ist in Wasser nicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol, Chloroform und Eisessig leichter löslich und krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, sowie aus Chloroform in gröfseren keilförmig zugespitzten Krystallen, welche bei 159 bis 160° schmelzen. Das β-Dibenzoylbenzol krystallisirt aus Alkohol, Aether oder Chloroform in grofsen rechtwinkligen Tafeln von schwach gelber Farbe, schmilzt bei 145 bis 146° und ist nicht unzersetzt flüchtig. — Im Anschlufs hieran erwähnt Derselbe, dafs ein von Baeyer

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 855 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1875, 408 und 652. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 30. — (4) Jahresber. f. 1873, 383.

aus Methylal und Benzol dargestellter (1) Kohlenwasserstoff mit dem α-Dibenzylbenzol identisch sei.

N. Zinin (2) veröffentlicht weitere Untersuchungen über *Lepidenderivate* (3). Durch Einwirkung von Salpetersäure auf *Dibromlepiden* in Eisessig entsteht ein Dibromoxylepiden, welches bei 222° schmilzt, in 40 Thl. kochender Essigsäure löslich ist und daraus beim Erkalten als eine strahlenförmige, krystallinische Masse sich ausscheidet. Wird es über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht es in eine harzige Substanz über, welche sich leicht in zwei den bezüglichen Chlorderivaten correspondirenden Partieen trennen läfst. Diese Bromderivate sind isomer mit dem nadelförmigen Dibromoxylepiden, das eine von ihnen ist sehr wenig löslich, während das andere eine harzige, in Alkohol, Aether und Eisessig leicht lösliche Substanz bildet, welche durch alkoholisches Alkali in eine *Dibromoxylepidensäure* übergeht. Diese ist einbasisch und löst sich in kochender Essigsäure, aus welcher sie beim Erkalten in hexagonalen Blättchen krystallisirt. Erhitzt man das nadelförmige Dibromoxylepiden mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge alkoholischen Alkali's, so wird es in das oben erwähnte „wenig lösliche" Isomere verwandelt. Dasselbe ist in Aether fast unlöslich; in einem Gemisch von 66 Thl. Essigsäure und 1000 Thl. kochenden 95 procentigen Alkohols löst sich ein Theil des Körpers und scheidet sich aus der erkaltenden Lösung in rhombischen, ziemlich dicken citronengelben Tafeln ab, welche bei 239° schmelzen und darüber hinaus erhitzt in das harzige Isomere übergehen. Unterwirft man das nadelförmige Dibromoxylepiden oder das „wenig lösliche" Isomere in Essigsäure (12 Thl.) gelöst der Einwirkung von Zink, so werden zwei Körper gebildet, von denen der eine *Dibromlepiden* ist, welches bei 190° schmilzt und sich in 44 Thl. kochender Essigsäure löst, während das andere aus *Hydrodibromoxylepiden* besteht. Letzteres ist in Alkohol sowie Aether

(1) Jahresber. f. 1873, 350. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 21, 66; Bull. soc. chim. [2] 25, 292 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1875, 409; f. 1872, 380.

sehr wenig löslich, es wird von 172 Thl. kochender Essigsäure aufgenommen und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Die beiden Körper werden aus der durch Wasser gefällten und getrockneten Rohmasse mittelst Aether getrennt, in welchem das Dibromlepiden sehr leicht löslich ist. Das nadelförmige Dibromoxylepiden verhält sich, wenn es mit Alkohol befeuchtet der Einwirkung von Natriumamalgam, und das „wenig lösliche" Dibromoxylepiden, wenn es der Einwirkung von Zink in essigs. Lösung unterworfen wird, wie die betreffenden Dichloroxylepidene sich verhalten, wenn sie mit den resp. gleichen Medien behandelt werden. — Das nadelförmige Oxylepiden geht durch gewöhnliche Behandlung von Brom in mit dem oben beschriebenen mittelst Salpetersäure aus Dibromlepiden erhaltenen *Dibromoxylepiden* identischen Körper über; bringt man dagegen Brom im Ueberschufs, aber zu kleinen Portionen, in die kochende Lösung von nadelförmigem Oxylepiden in Eisessig, so erhält man *nadelförmiges Dibromoxylepiden*. Auf oktaëdrisches Oxylepiden scheint Brom nicht zu reagiren. — Nadelförmiges Dichloroxylepiden (1 Thl.) geht in Essigsäure (7 Thl.) gelöst beim Kochen durch Zink in ein Gemenge von *Dichlorlepiden* (60 Proc.) und *Hydrodichloroxylepiden* (15 Proc.) über, welche letztere man mittelst Aether trennt. Das so erhaltene Dichlorlepiden löst sich leicht in Aether, schmilzt bei 166° und wird von einem Gemisch von 174 Thl. kochenden Alkohols und 12·5 Thl. Essigsäure zu 1 Thl. Substanz aufgenommen und ist daher identisch mit dem durch Einwirkung von Zink auf das „wenig lösliche" Dichloroxylepiden erhaltenen Körper. — Nadelförmiges Dichlorlepiden wird durch oxydirende Mittel in nadelförmiges *Dichloroxylepiden* verwandelt, welches identisch ist mit dem aus Lepiden und Phosphorpentachlorid erhaltenen Körper. — Zinin betont darauf den Unterschied zwischen der Einwirkung des *Chlors* und derjenigen des *Broms* auf *Lepiden*, durch welches ersteres sich kein Chlorderivat bildet, sondern nur nadelförmiges Oxylepiden, während nach dem früher (1) Beschriebenen das Lepiden mit-

(1) Jahresber. f. 1867, 417.

telst Brom in Dibromlepiden übergeführt wird. Löst man übrigens Lepiden in (10 Thl.) Eisessig, leitet in die kochende Lösung Chlor und führt damit fort, wenn sich bereits die Nadeln von Oxylepiden ausgeschieden haben, so verschwinden nach gewisser Zeit die letzteren wieder und an ihre Stelle treten zweierlei Arten von Krystallen, von denen die einen citronengelbe lange Nadeln, die anderen weifse Körner darstellen. Die letzteren bestehen aus oktaëdrischem Oxylepiden, während sich aus den ersteren nadelförmiges Oxylepiden gewinnen läfst, neben einem in viereckigen Tafeln krystallisirenden noch nicht weiter untersuchten Körper. — Im Anschlufs an diese Untersuchungen berichtet Zinin über einige *Löslichkeitsbestimmungen*, welche mit Essigsäure von 1·0659 spec. Gew. vorgenommen wurden. 1 Thl. Lepiden löst sich in 16 Thl., 1 Thl. nadelförmiges Oxylepiden in 18·5 Thl., 1 Thl. oktaëdrisches Oxylepiden in 42 Thl. und endlich 1 Thl. nadelförmiges Dichloroxylepiden in 10·8 Thl. dieser kochenden Essigsäure.

Petrocen nennt Hemilian (1) einen Kohlenwasserstoff, der aus den höchstsiedenden Fractionen des amerikanischen Petroleums abgeschieden werden kann. Derselbe krystallisirt aus siedendem Benzol in glänzenden gelben Blättchen, ist in Weingeist sowie Aether fast unlöslich, schmilzt oberhalb 300°, sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen und besitzt die Zusammensetzung $C_{32}H_{22}$. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäure oxydiren das Petrocen zu einem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen braunen Pulver, welches unter Zersetzung sublimirt; conc. Salpetersäure sowie Brom wirken darauf substituirend ein und Schwefelsäure liefert damit eine Sulfosäure, die in Wasser unlösliche Baryum- und Bleisalze bildet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1604 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 528 (Corresp.).

Aromatische Alkohole.

F. Tiemann (1) erhielt den *Vanillylalkohol* $\left(C_6H_3\begin{matrix} CH_2OH \\ OH \\ OCH_3 \end{matrix}\right)$ (2) durch langsames Verdunsten einer wässerigen Lösung in weifsen prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103 bis 105°. Er löst sich nicht schwer in kaltem, noch leichter in heifsem Wasser oder Alkohol.

Br. Radziszewski (3) hat durch Einwirkung von Natriumamalgam (2 Proc. Na) auf Phenylessigsäurealdehyd (durch Destillation eines Gemenges von phenylessigs. Calcium und ameisens. Calcium gewonnen) in alkoholischer Lösung unter zeitweiliger Neutralisation mit Schwefelsäure normalen *Phenyläthylalkohol* $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . OH$ dargestellt. Derselbe bildet eine farblose bei 212° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit von 1·0337 spec. Gew. (bei 21°), welche bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure in Phenylessigsäure übergeht. Der *Essigäther* $C_6H_5 . CH_2 . CH_2O . C_2H_3O$, durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid bei 150° erhalten, ist eine farblose unzersetzt bei 224° siedende Flüssigkeit von starkem und angenehmem Geruch, deren spec. Gew. zu 1·0286 gefunden wurde. Wird dieser Aether mit einer wässerigen Kalilösung und wenig Alkohol zusammengebracht, so entsteht unter Erwärmung essigs. Kali und Phenyläthylalkohol.

F. Tiemann (4) hat in Gemeinschaft mit Nagajosi Nagai definitiv den Nachweis geliefert, dafs der *Coniferylalkohol* (5) in engster Beziehung (im Verhältnifs von Alkohol zu Kohlenwasserstoff) zum *Eugenol* (6) steht. Zwar ist es Ihnen noch nicht gelungen, eine dieser Verbindungen in die andere überzuführen, jedoch haben Sie durch Oxydation von *Aceteugenol*, einer öligen um 270° unzersetzt siedenden, bei niederer Tempe-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 415. — (2) Jahresber. f. 1875, 483. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 372. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 52. — (5) Jahresber. f. 1874, 519; f. 1875, 437. — (6) Jahresber. f. 1858, 252; f. 1863, 352; f. 1866, 372, 618; f. 1871. 622; f. 1875, 438.

ratur zu schönen, perlmutterglänzenden Blättchen erstarrenden Flüssigkeit, *Acetvanillinsäure* und in kleiner Quantität *Acetvanillin* erhalten. Die beiden letzten Körper, durch Natriumhydrosulfitlösung und Aether leicht trennbar, gehen nach dem Verseifen mit Kalilauge in Vanillinsäure resp. Vanillin über. Das Vanillin entsteht aber durch Oxydation des Coniferylalkohols. — Hierauf erwidert E. Erlenmeyer (1), dafs er Ihm gelungen sei, durch Behandlung von Eugenolkalium mit übermangans. Kali (und wie es scheint sogar mit Kalihydrat) Vanillin zu erhalten. Bei beiden Darstellungen bildet sich gleichzeitig ein krystallisirtes wenig über 100° schmelzendes Polymeres des Eugenols, von dem Er vermuthet, dafs er bei den angegebenen Reactionen dem Vanillin vorausgehe. — Auf die darauf folgende Controverse Tiemann's (2) wird hiermit verwiesen. — (Ueber die genannten Körper vergl. auch bei Aldehyde und aromatische Säuren in diesem Bericht.)

A. Zagoumeny (3) hat gefunden, dafs *Benzophenon* (3 Thl.) beim fünfstündigen Erwärmen mit alkoholischer Alkalilösung (1 Thl. Aetzkali in 5 Thl. Alkohol von 95 Proc.) in zugeschmolzenen Röhren bei 160° in *Benzhydrol* (4) (*Diphenylcarbinol* $C_{13}H_{12}O$) übergeht. Nach dem Erkalten wird der schwarzbraune Inhalt des Rohrs mit wenig heifsem Wasser ausgewaschen und der harzartige Rückstand so lange mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat keine Krystalle mehr liefert. Die Ausbeute beträgt 75 Proc. von Benzophenon. Noch vortheilhafter scheint die Methode, das Benzophenon in Aetzkalitinctur zu lösen und durch Kochen mit Zink in Diphenylcarbinol überzuführen. Auch entsteht letzterer Körper bei fünfstündiger Einwirkung einer alkalischen Amylalkohollösung auf Benzophenon bei 180°; es wird hierbei kein Harz abgeschieden, gleichzeitig

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 273. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 409. — (3) Ann. Chem. 184, 174; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 276 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 21, 197. — (4) Jahresber. f. 1868, 537; f. 1865, 551.

bildet sich Valeriansäure. — Beim Behandeln von in Essigsäure gelöstem Benzophenon mit Zink entsteht Benzopinakon (1). — Das Diphenylcarbinol wird bei anhaltender Einwirkung starker alkoholischer Alkalilösungen in zugeschmolzenen Röhren bei 180 bis 200° nicht verändert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure (verdünnt mit 5 Vol. H_2O) im zugeschmolzenen Rohr bei 180° entsteht der von Linnemann (2) entdeckte Aether des Diphenylcarbinols. Durch Behandeln mit Zink in Eisessig erleidet es keine Veränderung, ebenso wenig durch Salzsäure und Zink in alkoholischer Lösung. Bei der Einwirkung von starker wässeriger Salzsäure und Zink auf Diphenylcarbinol in kochendem Eisessig erhielt Er einen bei 209° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der Ihm *Tetraphenyläthan* zu sein scheint. Derselbe löste sich in 128 Thl. siedenden Weingeistes von 95 Proc., 21 Thl. siedender Essigsäure und 7 Thl. siedenden Benzols und krystallisirte aus alkoholischen und essigs. Lösungen in feinen Nadeln, aus Benzol in durchsichtigen voluminösen rhombischen Platten (einer Verbindung von 1 Mol. Tetraphenyläthan mit 1 Mol. Benzol). Er hat diesen Körper als identisch mit dem von Linnemann (3) durch Destillation der Benzoësäure wie Bernsteinsäureäther des Diphenylcarbinols erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ gefunden.

Th. Zincke (4) veröffentlichte ausführlicher den ersten Theil Seiner Untersuchungen über Körper der *Hydrobenzoïn-* und *Stilbenreihe*, worüber Er in Gemeinschaft mit C. Forst (5) bereits früher berichtet hat.

Derselbe und Breuer (6) erhielten bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf *Hydrobenzoïn* und *Isohydrobenzoïn* je zwei Körper, einen flüssigen mit den Wasserdämpfen flüchtigen und einen nicht flüchtigen, schön krystallisirenden. Die beiden flüchtigen Verbindungen erwiesen sich als identisch; sie lieferten bei der Oxydation

(1) Jahresber. f. 1865, 555. — (2) Jahresber. f. 1865, 558. — (3) Jahresber. f. 1865, 555. — (4) Ann. Chem. 182, 241. — (5) Jahresber. f. 1874, 515; f. 1875, 415. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1769.

glatt Kohlensäure und *Benzophenon*. Aus letzterer Reaction ergiebt sich die Constitution $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>CH . COH$ *(Diphenylessigsäurealdehyd)*. Der feste Körper aus Hydrobenzoïn krystallisirte aus Alkohol in schönen glänzenden bei 131 bis 132° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether lösten, woraus sie in großen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen ausfielen. Das Isohydrobenzoïn lieferte eine bei 100 bis 101° schmelzende Verbindung, welche aus Alkohol in kugeligen Aggregaten von kleinen Nadeln, aus Aether in großen monoklinen Krystallen erhalten werden konnte. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gaben sowohl die aus Hydrobenzoïn, als auch die aus Isohydrobenzoïn erhaltenen Krystalle kleine Mengen von Benzoësäure; mit Chromsäure in Eisessig erhielten Sie indifferente Oxydationsproducte von annähernd gleichem Schmelzpunkte neben kleinen Mengen von Bittermandelöl und Benzoësäure. Nach diesen Resultaten scheinen die beiden krystallisirten Verbindungen nicht chemisch verschieden, sondern physikalisch isomer zu sein und ihnen die Formel $\begin{matrix} C_6H_5CH \\ | \\ C_6H_5CH \end{matrix}>O$ zuzukommen. Hiernach aber müßte sowohl das Hydrobenzoïn, als auch das Isohydrobenzoïn die Constitution $\begin{matrix} C_6H_5CH . OH \\ | \\ C_6H_5CH . OH \end{matrix}$ und eine Isomerie besitzen, die nach unsern Formeln unerklärlich ist.

Nach C. Liebermann und Topf (1) entsteht beim viertelstündigen Erhitzen von 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoff und 4 g weißem Phosphor *Anthranol* $C_6H_4<\begin{matrix} C(OH) \\ | \\ CH \end{matrix}>C_6H_4$. Durch Verjagen des Jodwasserstoffs, Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und durch Lösen in Alkali und Filtriren in Salzsäure von Spuren von Anthrachinon und Kohlenwasserstoff

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1201.

befreit, wird der Körper in gelben Flocken erhalten, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 168 bis 170° liegt. Mit Zinkstaub entsteht daraus glatt Anthracen, durch Salpetersäure oder Chromsäure Anthrachinon; letzteres auch beim längeren Kochen der alkalischen Lösung. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anthranol wird das bei 126 bis 131° schmelzende *Monoacetylanthranol* in hellgelben Nadeln erhalten.

Phenole.

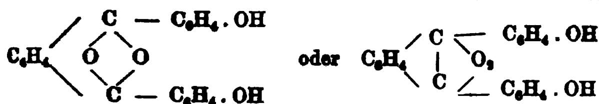
Die Löslichkeit des *Phenols* in Wasser nimmt nach W. Alexejeff (1) gegen 80° schnell zu. Bei 84° sind beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnisse mischbar.

Nach O. Hesse (2) giebt *Phenol* in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine blaue Färbung (3). Es verschwindet vielmehr die Farbe der wässerigen mit Eisenchlorid vermischten Phenollösung auf Zusatz von Alkohol.

A. Baeyer (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Verbindungen von *Phtalsäure* mit *Phenolen* fortgesetzt und theilweise schon ausführlich mitgetheilt. 1) *Phtalsäure* und *Phenol.* — Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure entsteht unter Wasseraustritt das *Phenolphtaleïn* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\,.\,C_6H_4\,.\,OH\\CO\,.\,C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}\right.$, welches bei der Reduction das *Phenolphtalin* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)C_6H_4\,.\,OH\\CO\,.\,C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}\right.$ liefert. Letztere Verbindung wird mit concentrirter Schwefelsäure, welche 1 Mol. Wasser entzieht, in *Phenolphtalidin* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-C_6H_4\,.\,OH\\ \mid\;\;\rangle O\\ C-C_6H_4\,.\,OH\end{matrix}\right.$ übergeführt, aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1810 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. **182**, 161, Anmerk. — (3) Jahresber. f. 1871, 951. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1230 (Phenol); Ann. Chem. **183**, 1 (Resorcin, Orcin). — (5) Jahresber. f. 1871, 438; f. 1873, 453; f. 1874, 541; f. 1875, 444.

dem durch Oxydation *Phenolphtalidein*, ein Isomeres des Phenolphtaleïns erhalten wird. Ihm würde die Constitutionsformel :



zukommen.

Zur *Darstellung des Phenolphtaleïns* erhitzt Er 10 Thl. Phenol, 5 Thl. Phtalsäureanhydrid und 4 Thl. concentrirte Schwefelsäure 10 Stunden auf 120°, kocht die erhaltene Schmelze mit Wasser aus und löst den Rückstand in verdünnter Natronlauge. Beim Filtriren bleibt das ungelöste *Anhydrid des Phenolphtaleïns* zurück. Aus dem Filtrat wird das Phtaleïn durch Essigsäure und etwas Salzsäure gefällt und durch Lösen in Alkohol und Kochen mit Thierkohle gereinigt. Erhitzt man die mit Wasser versetzte alkoholische Lösung zum Sieden, so scheidet es sich als weißes oder meistens etwas gelbliches, körnig krystallinisches Pulver ab. Aus den wässerigen Mutterlaugen, sowie aus Lösungen in überhitztem Wasser konnte es in größeren Krystallen erhalten werden, die nach Groth triklinisch sind. — Mit concentrirter Salpetersäure wird es in einen *Nitrokörper* übergeführt, welcher mit Zinn und Salzsäure ein *Amidophenolphtaleïn* liefert, dessen salzsaures Salz sich in Natronlauge mit blauer Farbe löst und mit Schwefelsäure auf 170° erhitzt ein Anthrachinonderivat (wahrscheinlich Alizarin) liefert. — Wird Phenolphtaleïn in der Kälte mit überschüssigem Brom, oder besser in der vierfachen Menge heißen Alkohols gelöst, mit einem Gemisch von 2 Thl. Brom und 2 Thl. Eisessig behandelt, so entsteht *Tetrabromphenolphtaleïn* $C_{20}H_{10}Br_4O_4$, ein in Alkohol und Eisessig schwer löslicher, in kleinen farblosen bei 220 bis 230° schmelzenden Prismen krystallisirender Körper, der sich in Alkalien mit violetter Farbe löst, die bei einem Ueberschuß von Alkali verschwindet. Beim sechsstündigen Erhitzen von Tetrabromphenolphtaleïn mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure auf 145 bis 150° entsteht unter Austritt von *Dibromphenol* : *Dibromoxyanthrachinon* $C_{14}H_6Br_2O_3$, das aus Alkohol in röthlich gelben bei 207 bis 208° schmelzenden

Nadeln krystallisirt. Von Alkalien wird es mit hell rothbraunen Farbe gelöst, mit Baryumchlorid giebt es einen rothbraunen Niederschlag. Bei starkem Erhitzen wird es theilweise unter Bildung eines gelben Sublimats zersetzt. Die *Acetylverbindung* krystallisirt in goldgelben bei 189 bis 190° schmelzenden, ohne Zersetzung sublimirenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Aetznatron auf 200° wird es in Alizarin verwandelt, mit wässerigem Ammoniak 6 Stunden auf 160° erwärmt liefert es einen schön krystallisirenden stickstoffhaltigen Körper, der sich wie eine schwache Säure verhält und mit salpetriger Säure eine schön krystallisirende Substanz erzeugt. — Wird Phenolphtaleïn mit Natronhydrat geschmolzen, so bildet sich *Phenolphtalin*, bei längerer Einwirkung der dreifachen Menge Kalihydrat bei 190° entsteht das in langen Nadeln krystallisirende *Hydrat des Phenolphtaleïns*. — Erhitzt man das Phtaleïn mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich leicht das *Diacetylphenolphtaleïn* $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$, das aus Holzgeist in farblosen bei 143° schmelzenden Krystallen erhalten werden konnte, die aus tafelförmigen Combinationen der Basis mit einer tetragonalen Pyramide entstehen und nach Bodewig circulapolarisirend sind. — Wird das Phtaleïn mit Phosphorchlorid bei 125° behandelt, so entsteht das aus Eisessig oder Alkohol in schönen seideglänzenden bei 155 bis 156° schmelzenden Blättchen krystallisirende *Chlorid des Phenolphtaleïns* $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot C_6H_4Cl \\ CO \cdot C_6H_4Cl \end{cases}$, ein sehr beständiger, unzersetzt sublimirender Körper, der aus Jodwasserstoff bei 200° zwei Wasserstoffatome aufnimmt. Durch rauchende Jodwasserstoffsäure bei 160° giebt er eine Substanz, die wahrscheinlich Dibenzylbenzol ist. — Das *Phenolphtalin* entsteht beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Phtaleïns mit Zinkstaub. Wird die farblos gewordene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und filtrirt, so bleibt es als ein Rückstand, den man nach dem Auswaschen mit Wasser noch feucht mit heifsem Alkohol erschöpft. Wird zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur Trübung gesetzt, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit weifsen kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln von Phtalin. Es löst sich farblos in Kali;

diese Lösung wird durch rothes Blutlaugensalz unter Bildung von Phtaleïn roth gefärbt. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es die farblose, schwer zu reinigende *Acetylverbindung* $C_{20}H_{14}O_4(C_2H_3O)_2$, beim Behandeln mit Brom im Ueberschufs in Alkohol oder Eisessig *Tetrabromphenolphtalin*. (Dieselbe Verbindung entsteht auch, allerdings weniger rein, bei der Reduction von Tetrabromphenolphtaleïn mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung.) Es krystallisirt leicht in bei 140° schmelzenden Krystallen, die sich farblos in Alkalien lösen. — Das *Diacetyltetrabromphenolphtalin*, aus Eisessig krystallisirbar, schmilzt bei 165 bis 166°. — Wird *Phenolphtalin* mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst es sich mit rothgelber Farbe auf; aus der Lösung fällt Wasser *Phenolphtalidin* als amorphen gelblichgrünen Niederschlag, der von Aether leicht mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz gelöst wird. Da der Körper nicht krystallisirbar ist und an der Luft leicht oxydirt wird, so wurde er nicht analysirt, sondern seine Zusammensetzung aus dem gut charakterisirten Tetrabromderivat gefolgert. Bei Luftabschlufs löst sich das Phtalidin in Alkalien ohne Veränderung, beim Erhitzen mit Wasser auf 175° wird es wieder in Phtalin verwandelt. Analog dem Verhalten des Phtalins zu concentrirter Schwefelsäure wird das Tetrabromphtalin durch dieses Reagens in *Tetrabromphtalidin* übergeführt, einen aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Aceton löslich ist und von Alkalien mit gelber Farbe aufgenommen wird. — Durch Oxydationsmittel wird Phenolphtalidin in *Phenolphtalideïn* verwandelt. Am besten ist dazu mangans. Kali (durch Behandeln einer alkalischen Lösung von übermangans. Kali mit einer Spur Alkohol dargestellt) geeignet, von dem man 24 Thl. einer Lösung auf aus 20 Thl. Phtalin gewonnenes Phtalidin wirken läfst. Nach halbstündigem Stehen wird die überschüssige Mangansäure durch Alkohol entfernt und das Phtalideïn aus der Lösung durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird zuerst aus Eisessig, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus Eisessig krystallisirt das Phtalideïn nach

Groth in dünnen tafelförmigen Krystallen des monosymmetrischen Systems, aus verdünntem Alkohol in dünnen kleinen Blättchen. Es ist farblos und schmilzt bei 212°. In Chlorkalklösung löst es sich mit rother Farbe, die sofort in Gelb übergeht, in Alkalien mit gelber (das isomere Phtaleïn violett), in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe (Phtaleïn röthlich). Letztere Reaction ist sehr empfindlich, und zeigt die schwefels. Lösung ein Absorptionsspectrum mit drei scharf begrenzten schwarzen Linien in der Mitte des Spectrums (Phtaleïn in Alkali gelöst giebt einen schwarzen, aber nicht scharf begrenzten Streifen zwischen Grün und Gelb). Das Verhalten der beiden Isomeren erinnert an Rosanilin und Rosolsäure. Aus der alkalischen Lösung wird das Phtalideïn wie das Phtaleïn in farblosen amorphen Flocken gefällt. Gegen schmelzende Alkalien zeigt sich das Phtalideïn sehr beständig; mit Natronlauge und Zinkstaub entsteht daraus Phtalidin, von concentrirter Schwefelsäure wird es bei starkem Erhitzen verkohlt. — Wird Phtalideïn mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man das in kleinen (nach Groth dem monosymmetrischen System angehörenden) Prismen krystallisirende *Diacetylphenolphtalideïn* $C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. Es schmilzt bei 109° und geht beim Kochen mit Kali in Phtalideïn über. Mit concentrirter Schwefelsäure liefert es die Reaction des letzteren. — Mit Phosphorchlorid entsteht aus Phtalideïn das *Chlorid* $C_{20}H_{12}O_2Cl_2$, das aus Alkohol in seideglänzenden, asbestartig zusammengewachsenen, bei 156° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Es ist sehr beständig, wird von Kali nicht angegriffen und giebt mit concentrirter Schwefelsäure die Phtalideïnreaction. — Durch Bromiren des Phtalideïns in heisser alkoholischer Lösung und durch Oxydation des gebromten Phtalidins (siehe oben) wird das *Tetrabromphtalideïn* erhalten, das aus Alkohol in farblosen undurchsichtigen Krystallen anschiefst, welche über 280° schmelzen, in Alkalien sich mit hellgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe lösen und ein ähnliches Absorptionsspectrum wie das Phtalideïn geben. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht *Dibromoxyanthrachinon* (Schmelzpunkt 214°), mit Essigsäureanhydrid das

bei 182 bis 183° schmelzende *Diacetyltetrabromphenolphtalideïn* $C_{20}H_8Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. Dieser Körper ist schwer in Alkohol, leichter in heifsem Eisessig und Aceton, leicht in Benzol und Chloroform löslich. — Das in concentrirter Schwefelsäure gelöste Phtalideïn (sowie auch Tetrabromphtalideïn) geht mit Phenolen Verbindungen ein. Mit wässerigem Ammoniak drei Stunden auf 160 bis 200° erhitzt giebt es einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen Körper. Aehnlich verhält sich auch seine Phenolverbindung, aus der ein krystallisirter Körper entsteht, der sich in Alkalien farblos, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. — 2) *Phtalsäure und Resorcin* (Fluoresceïn). Für die Darstellung des *Fluoresceïns* (1) giebt Baeyer (2) eine verbesserte Methode. 5 Th. Phtalsäureanhydrid und 7 Th. Resorcin werden im Oelbade auf 195 bis 200° erhitzt, bis die Masse fest geworden ist. Nach dem Erkalten wird das Product zerkleinert, mit Wasser ausgekocht und mit Alkohol gewaschen, um die harzigen Nebenproducte zu entfernen. Um das Fluoresceïn zu reinigen, löst man das auf obige Weise erhaltene Product in verdünnter Natronlauge, fällt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether, welcher das hydratische Fluoresceïn mit gröfster Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Aether abdestillirt, worauf sich das Fluoresceïn in dunkelrothen Krystallkörnern oder Krusten abscheidet. Eine andere Reinigungsmethode besteht darin, dafs man Fluoresceïn mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Natronlauge kocht, wobei Verunreinigungen durch das Fluoresceïn gröfstentheils ausgefällt werden. Ist das letztere sehr verunreinigt, so kann man die Lösung in Natronlauge mit Chlorcalcium versetzen, den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag abfiltriren, den Kalk durch phosphorsaures Natron fällen (wobei gleichfalls Verunreinigungen mitfallen) und aus dem

(1) Jahresber. f. 1874, 491. — (2) Ann. Chem. **183**, 3.

Filtrat das Fluoresceïn durch eine Säure abscheiden. Das mit Säuren aus seiner alkalischen Lösung in gelben Flocken gefällte Fluoresceïn ist nach der Formel $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$ zusammengesetzt. In diesem Zustande ist es in Alkohol und Aether leicht löslich. Das krystallisirte Fluoresceïn hingegen wird von Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton) nur schwierig und erst nach längerem Kochen gelöst. Heifser Eisessig löst es leicht, Benzol, Toluol, Chloroform lösen es kaum. Es färbt Seide und Wolle ächt gelb mit einem Stich ins Röthliche, zu den Beizen hat es keine Verwandtschaft. Das Fluoresceïn ist eine schwache Säure. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien, Kalk und Barytwasser wird es mit rothgelber Farbe gelöst, und zeigen diese Lösungen in verdünntem Zustande eine schöne Fluorescenz. — Das *Diacetylfluoresceïn* (1) wird mit rauchender Salpetersäure in *Tetranitrofluoresceïn* übergeführt. — Zur Darstellung von *Monoäthylfluoresceïn* wird Fluoresceïnkali mit etwa mehr als 2 Mol. Bromäthyl und 10 Thl. Alkohol zwei bis drei Stunden auf 120° erhitzt, die filtrirte braune Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt, um das unzersetzte Fluoresceïn in Lösung zu bringen, und mit Aether extrahirt. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende klebrige Masse wird in wenig Alkohol gelöst und mit Aether versetzt, wobei der Körper in gelben, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Er ist in Alkohol, Holzgeist, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, schwerer in Aether. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit grünlichgelber Farbe aufgenommen. — Das *Diäthylfluoresceïn*, durch Erhitzen von Fluoresceïnsilber mit Bromäthyl und Alkohol auf 120° dargestellt, bildet in Aether und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Beim Kochen mit einem grofsen Ueberschufs von Natronlauge wird das Fluoresceïn in das wahre *Phtaleïn des Resorcins* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO . C_6H_3(OH)_2\\CO . C_6H_3(OH)_2\end{matrix}\right.$ übergeführt, bei weiterer Einwirkung

(1) Jahresber. f. 1874, 492.

von schmelzendem Natronhydrat entsteht zuerst *Monoresorcinphtalein* $C_6H_4\langle^{CO \cdot C_6H_3(OH)_2}_{COOH}$, ein bei ungefähr 200° schmelzender, in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper, und endlich Resorcin und Benzoësäure. Wird Fluoresceïn mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt, so geht es in das farblose *Fluorescin* über, das sich durch Versetzen mit Säure und Extraction mit Aether gewinnen läfst. — Die *Verbindung des Fluoresceïns* mit SO_3 (1) schmilzt zwischen 140 und 150° scheinbar ohne Zersetzung. Beim Erhitzen des Fluoresceïns mit viel concentrirter Schwefelsäure entsteht ein dem Cöruleïn (2) analoger Körper. Beim Behandeln von Fluoresceïn mit kalter rauchender Salpetersäure erhielt Er ein Gemenge von Di- und Tetranitrofluoresceïn. Zur Darstellung von *Dinitrofluoresceïn* löst man 5 g Fluoresceïn in 100 g concentrirter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen, kühlt die dunkelbraune Lösung auf 0° ab und versetzt sie mit ungefähr 10 g kalter rauchender Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird dabei etwas heller und giebt in Wasser gegossen einen gelben Niederschlag von unreinem Dinitrokörper. Letzterer konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus *Diacetyldinitrofluoresceïn* (auch durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Acetylfluoresceïn bei 0° erhalten), welches schwach gelbliche Nadeln bildet, die unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol, Holzgeist und Essigäther, leicht löslich in heifsem Eisessig sind. Beim Erhitzen mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge liefert es das *Hydrat* des Dinitrofluoresceïns, das aus Alkohol in rothen, stark glänzenden Krystallen erhalten wurde. — Beim Behandeln von Fluoresceïn oder Acetylfluoresceïn mit heifser rauchender Salpetersäure entsteht *Tetranitrofluoresceïn*. Zur Darstellung werden etwa 5 g Fluoresceïn mit einem Ueberschufs von rauchender Salpetersäure übergossen, wobei nach kurzer Zeit eine äufserst heftige Reaction eintritt. Nachdem sich Alles gelöst hat, läfst

(1) Jahresber. f. 1874, 498. — (2) Jahresber. f. 1871, 444.

man noch einige Minuten stehen, fällt und wäscht mit Wasser, dann mit wenig Alkohol aus und krystallisirt aus der fünfzigfachen Menge Eisessig um, woraus der Körper sich in Krystallwarzen abscheidet. Er ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem und färbt Wolle intensiv und ächt rothgelb. In Alkohol löst er sich schwer mit schwach gelbgrüner Fluorescenz. Von Alkalien wird er mit gelbrother Farbe ohne Fluorescenz aufgenommen. Säuren fällen ihn aus der alkalischen Lösung als gelblichweifsen Niederschlag. Bis 200° erhitzt bleibt er unverändert, darüber hinaus schmilzt er unter Zersetzung und verpufft schliefslich heftig. Durch verdünnte Kalilauge erleidet er keine Veränderung. Mit Essigsäureanhydrid behandelt liefert er farblose Nadeln einer in Alkohol schwer löslichen Acetylverbindung. — Sowohl das Di- als auch das Tetranitrofluoresceïn werden von Zinn und Salzsäure zu leicht zersetzbaren *Amidoverbindungen des Fluoresceïns* reducirt. — Bei der Einwirkung des Broms auf Fluoresceïn entstehen je nach der Menge des angewandten Broms verschiedene Substitutionsproducte. Das *Monobromfluoresceïn* wird durch Zufügen einer 20 procentigen Lösung von Brom in Eisessig, welche die 1 Mol. entsprechende Brommenge enthält, zu Fluoresceïn, das in dem vierfachen Gewicht Eisessig suspendirt ist, erhalten. Die braune klare Flüssigkeit erstarrt nach einigen Minuten zu einem Brei gelbrother amorpher Körner, die von der Mutterlauge befreit nur mit verdünnter Essigsäure abgewaschen nach dem Trocknen in verdünnten Alkalien mit röthlicher Farbe und matt grüner Fluorescenz löslich sind. Der Körper ist sehr leich in Alkohol, Holzgeist und Aceton löslich, ebenso in heifsem Eisessig, schwer in kaltem und Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Weder er selbst, noch die *Acetylverbindung* konnte krystallisirt erhalten werden. — Das *Dibromfluoresceïn* (aus 1 Mol. Fluoresceïn und 2 Mol. Brom erhalten) ist schwer löslich in Alkohol und Essigäther. In Alkalien löst es sich leicht mit rothgelber Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Es schmilzt bei 260 bis 270°. — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht daraus das aus Alko-

hol in farblosen Nadeln krystallisirende, bei 208 bis 210° schmelzende *Diacetyldibromfluorescein*. — Beim Behandeln von Fluorescein mit 4 Mol. Brom in Eisessig oder Alkohol wird *Tetrabromfluorescein* [*Eosin* (1)] erhalten. Aus Eisessig krystallisirt hierbei das Product nach einigem Stehen in gelbrothen Krystallen. Bei Anwendung von Alkohol wird die berechnete Menge Brom unter Vermeidung starker Erhitzung eingetragen. Um das Eosin zu reinigen, stellt man das Kalisalz dar und versetzt die wässerige Lösung des umkrystallisirten Salzes mit Mineralsäure, wobei der Körper als rothgelber amorpher Niederschlag abgeschieden wird. Man kann nun letzteren entweder mit Aether ausschütteln und ihn so nach dem Abdestilliren des letzteren gewinnen, oder man löst das getrocknete feingeriebene Product durch längeres Kochen in der sechzigfachen Menge absoluten Alkohols und destillirt den Alkohol ab, bis sich Krystalle abscheiden, die sich beim Erkalten vermehren. Die auf letztere Art gewonnenen Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{8}Br_{4}O_{5} + C_{2}H_{6}O$; sie verlieren den Krystallalkohol beim Erhitzen auf 100°. Auch können alkoholfreie Krystalle erhalten werden, wenn man eine siedende alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt, Salzsäure hinzufügt und von Neuem aufkocht, worauf die Flüssigkeit sich klärt und eine reichliche Ausscheidung von fleischfarbenen Krystallen beginnt, welche aus reinem Tetrabromfluoresceïn bestehen. Letzteres ist unlöslich in Wasser, wenig in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig löslich, von Alkohol wird es, in amorphem Zustande besser als in krystallisirtem mit rothgelber Farbe ohne Fluorescenz gelöst; die geringste Spur Alkali ruft in der Lösung eine gelbgrüne Fluorescenz hervor. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind. Die Salze der Erden und schweren Metalle sind fast unlöslich. Wird überschüssiges Tetrabromfluoresceïn in Kalilauge gelöst, so scheidet sich aus dem eingedampften Filtrat *Tetra-*

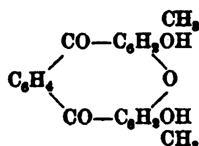
(1) Jahresber. f. 1876, 443 u. 444.

bromfluoresceïnkalium $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6\ H_2O$ in zusammengewachsenen, undeutlich ausgebildeten, meist prismatischen, undurchsichtigen Krystallen aus, welche eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe haben. Im Handel wird es als *„wasserlösliches Eosin"* bezeichnet. Wird diese Verbindung in $^1/_2$ Thl. Wasser unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 1 Thl. Alkohol versetzt, so scheidet sich eine Verbindung mit 5 Mol. Krystallwasser in grofsen zusammengewachsenen Blättern aus, welche im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Aus heifsem absolutem Alkohol erhält man rothbraune, zu Büscheln vereinigte Krystalle von der Formel $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + C_2H_6O$. — Das Kalisalz ist in 2 Th. Wasser löslich; die concentrirte Lösung ist dunkelgelbroth, in dünnen Schichten rosa ohne Fluorescenz, die verdünnte rothgelb mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum stark verdünnter Lösungen zeigt einen breiten schwarzen Streifen im Grün. Von absolutem Alkohol wird es schwer gelöst, und zeigt die Lösung ähnliche Farbenerscheinung wie die wässerige, nur viel stärkere gelbgrüne Fluorescenz. — In der wässerigen Lösung des Kalisalzes (1 Thl. wasserhaltiges Salz auf 100 Thl. Wasser) wurde durch $MgSO_4$ keine Fällung hervorgebracht; $CaCl_2$, $BaCl_2$, $CdSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $HgCl_2$ lieferten krystallinische, $AgNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(NO_3)_2$ (roth), $CuSO_4$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ (rothbraun), $(SO_4)_2AlK$, $ZnSO_4$, $SnCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $FeCl_3$, Fe_2Cl_6, $MnSO_4$, $Bi(NO_3)_3$ (rothgelb) amorphe Niederschläge. — *Tetrabromfluoresceïnammonium* bildet feine rothe Nadeln. Das Eosin liefert einen neutralen und zwei isomere saure Aether, von denen der eine roth gefärbt, der andere farblos ist. Das rothe *Monoäthyltetrabromfluoresceïn (Erythrin)* entsteht bei der Einwirkung von Bromäthyl auf Tetrabromfluoresceïn in alkoholischer Lösung oder besser bei etwa fünfstündigem Erhitzen von Eosin, Alkohol und ätherschwefelsaurem Kali auf 140 bis 150°. Wird der Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der unveränderten Substanz befreit, so bleibt das gebildete Erythrinkalium in Krystallen zurück, aus denen durch Lösen in 50 procentigem Alkohol und Versetzen mit Essigsäure der Aether als rothgelber

amorpher Niederschlag erhalten werden kann. Das Erythrin ist leicht in Chloroform und heifsem Eisessig, schwierig in Alkohol löslich und krystallisirt in rothen warzigen Krystallen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° wird es glatt in Tetrabromfluoresceïn verwandelt. — *Erythrinkalium* $C_{20}H_6Br_4O_5 . OK . OC_2H_5 + H_2O$ ist schwer in Wasser und absolutem Alkohol, leicht in heifsem (50 procentigem) Alkohol löslich und krystallisirt in schönen Rhomboëdern von stark grünem Metallglanz. Wolle und Seide wird von ihm rosa mit einem Stich ins Violett gefärbt. — *Erythrinsilber* bildet einen krystallinischen Niederschlag von grünem Metallglanz, im durchfallenden Lichte besitzt es eine blaue Färbung. — *Erythrinblei* ist ein im auffallenden Lichte rother, im durchfallenden violetter Niederschlag. Bei der Behandlung von Tetrabromfluoresceïnsilber mit Bromäthyl oder Jodäthyl entsteht ein Gemenge des farblosen sauren Aethers mit dem neutralen, in welchem beide Körper durch Alkohol, in dem der saure Aether leichter löslich ist, getrennt werden. Der farblose *Monoäthyltetrabromfluoresceïn* ist schwer in heifsem Alkohol, leichter in Eisessig löslich. Von Alkalien wird die schwach gelbliche Lösung hellgelb gefärbt. Mit Blei- und Silberlösung giebt es gelblichweifse Niederschläge. — *Diäthyltetrabromfluoresceïn* ist sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig und Chloroform löslich und kann daraus in kleinen rothen Krystallen erhalten werden. Von wässerigen Alkalien wird es nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure liefert Tetrabromfluoresceïn. — *Monomethyltetrabromfluoresceïn (Methylerythrin)* krystallisirt aus Chloroform in feinen rothen Krystallen. — *Acetyltetrabromfluoresceïn* entsteht beim Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140°. Es ist schwer löslich in Alkohol, Aceton, Holzgeist und Essigäther, leichter in heifsem Benzol und Chloroform und krystallisirt in farblosen, bei 278° schmelzenden Nadeln. Eosin liefert mit dem gleichen Gewicht PCl_5 auf 100° erhitzt fast quantitativ *Tetrabromfluoresceïnchlorid* $C_{20}Br_4H_6O_3Cl_2$, welches durch Lösen in der 70fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und Versetzen mit dem dreifachen Volum Alkohol, Kochen und Behandeln mit

Wasser krystallisirt erhalten werden kann. Dieser in allen Lösungsmitteln außer concentrirter Schwefelsäure fast unlöslicher Körper zeigt sich gegen Alkalien sehr beständig, von siedender Schwefelsäure wird er in eine, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Substanz übergeführt, die wahrscheinlich ein Anthrachinonderivat ist. Das Eosin wird von verdünnten Alkalien nicht angegriffen, beim Erhitzen mit einem großen Ueberschuß von Alkali entsteht zuerst das *Hydrat* des *Tetrabromfluoresceïns*, bei weiterer Einwirkung *Dibrommonoresorcinphtaleïn* $C_6H_4\langle{}^{CO\,.\,C_6H\,.\,Br_2(OH)_2}_{CO\,.\,OH}$ und Dibromresorcin. Dibrommonoresorcinphtaleïn ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich mit gelber Farbe in siedendem Alkohol und Alkalien und krystallisirt in kleinen farblosen rhombischen Tafeln, die bei 218 bis 220° schmelzen. Mit Wasser und Natriumamalgam wird Eosin zu Fluoresceïn reducirt. Von concentrirter Schwefelsäure wird Eosin selbst bei 150° nicht angegriffen, in der Siedehitze entsteht aber das *Heptabromcörulein des Resorcins* $C_{40}H_{13}Br_7O_{12}$, das aus Aceton in dunkelstahlblauen Nadeln krystallisirte. Es löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol, Holzgeist und Amylalkohol. Die Lösung in Aceton zeigt in verdünntem Zustande einen matten breiten Streifen im Grün, die blaue Lösung in Alkalien einen Streifen im Roth. — *Dibromdinitrofluoresceïn* entsteht beim Nitriren des Dibromfluoresceïns und Behandeln des Di- oder Tetranitrofluoresceïns mit Brom. Es löst sich schwer in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in derben gelben, bei 250° schmelzenden Nadeln. Von Alkalien wird es mit gelbrother Farbe gelöst und zeigt die Lösung einen Streifen im Grün. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es zersetzt. Die alkoholische Lösung zeigt keine Fluorescenz, sie giebt mit Silbernitrat und essigsaurem Blei braunrothe, im durchfallenden Lichte violette Niederschläge. — 3) *Phtalsäure und Orcin.* Dem von E. Fischer (1) dargestellten *Orcinphtaleïn* (2) kommt die Consitution :

(1) Ann. Chem. 183, 63. — (2) Jahresber. f. 1874, 495.



zu. Es ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Toluol, leicht in Alkohol, Holzgeist, Aceton und heifsem Eisessig löslich und kann aus der essigs. Lösung mit Wasser in weifsen Flocken gefällt werden. Beim längeren Kochen mit Eisessig liefert es *Monoacetylorcinphtaleïn*, beim Behandeln mit 3 bis 4 Th. Essigsäureanhydrid das bei 219 bis 220° (uncorr.) schmelzende *Diacetylorcinphtaleïn*, welches unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Holzgeist, leichter in Aceton löslich ist. Von Alkalien und concentrirten Säuren wird es leicht in seine Generatoren gespalten.

C. Boettinger (1) und L. Barth (2) studirten das Verhalten des *Resorcins* gegen Natronhydrat (oder Natrium) und Kohlensäure sowie gegen Salzsäure. Ersterer erhielt bei der Einwirkung von Natronhydrat und Kohlensäure auf Resorcin eine nicht näher untersuchte Säure, der Hauptsache nach aber einen rothen, in Alkalien löslichen Körper. — L. Barth giebt an, dafs Er dieselbe Verbindung durch Behandeln von schmelzendem Resorcin mit Natrium und Kohlensäure oder mit Natrium allein, in reinerem Zustande aber durch Behandeln mit Salzsäure unter erhöhtem Druck erhalten habe. Sie stellt aus ammoniakalischer Lösung mit Säuren gefällt hellbraune Flocken dar, die nach dem Trocknen auf der Oberfläche einen prachtvollen grünen Metallschimmer annehmen und nach dem Zerreiben ein intensiv rothes Pulver geben. Mit Zinkstaub erhitzt entweicht Benzol, dem durch secundäre Reaction etwas Diphenyl beigemengt ist. Dieser Körper ist ein Farbstoff, der Wolle und Seide jedoch nicht sehr intensiv roth färbt. Nach den Analysen ist Barth geneigt, der Verbindung die Formel $C_{12}H_{10}O_3$ zu geben und sie für eine Art Aether des Resorcins zu halten.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 182. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 306.

Phenol geht nach den Untersuchungen von Jul. Jobst und O. Hesse (1) sowie O. Hesse (2) mit neutralen *Chinin-* und *Cinchoninsalzen* Verbindungen ein, welche sich in weifsen prismatischen Krystallen beim Erkalten abscheiden, wenn ersteres in äquivalenter Menge zu einer heifsen wässerigen Lösung der Salze gebracht wird. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ihr grofses Lösungsvermögen in kochendem Wasser und Alkohol aus. Von Aether werden sie nur spurenweise aufgenommen. Eisenchlorid bringt in ihren Lösungen eine gelbe Färbung hervor. Durch Säuren und Alkalien werden sie mit Leichtigkeit in Phenol und Alkaloïd gespalten. Dieselbe Zersetzung erfahren sie theilweise auch beim Erhitzen auf 120 bis 130°. — Bei 15° erfordert zur Lösung : *Phenolchininsulfat* ($C_6H_6O . 2 C_{20}H_{24}N_2O_2, SO_3 + 2 H_2O$) 680 Thl. Wasser und 74 Thl. Alkohol (80 Proc.), *Phenolchininchlorid* [$C_6H_6O . 2(C_{20}H_{24}N_2O_2, HCl) + 2 H_2O$] 101 Thl. Wasser und 4 Thl. Alkohol, *Phenolcinchonidinsulfat* ($C_6H_6O . 2 C_{20}H_{24}N_2O, SO_3 + 5 H_2O$) 425 Thl. Wasser, *Phenolcinchonidinchlorid* ($C_6H_6O . C_{20}H_{24}N_2O . HCl + H_2O$) 46 Thl. Wasser. Letztere Verbindung löst sich auch leicht in Chloroform und liefert mit Platinchlorid in Phenolwasser *salzs. Cinchonidinplatinchlorid*. — Aehnliche Verbindungen mit Phenol entstehen nach O. Hesse (3) mit den Sulfaten von *Conchinin*, *Cinchonin*, *Chinicin*, *Cinchonicin* und *Chinoïdin*. Mit *Chinaminsulfat* konnte Er durch Phenolwasser keine Fällung hervorbringen. — O. Hesse (4) hat ferner das Verhalten *des freien Cinchonidins* gegen Phenol geprüft und gefunden, dafs bei Anwendung gleicher Moleküle Cinchonidin und Phenol in alkoholischer Lösung *Semiphenolcinchonidin* ($C_6H_6O . 2 C_{20}H_{24}N_2O$) entsteht; aus 1 Mol. Akaloïd und 2 oder 3 Mol. Phenol erhielt Er *Sesquiphenolcinchonidin* ($3 C_6H_6O . 2 C_{20}H_{24}N_2O$). Beide Verbindungen, die sich durch ihr leichtes Zerfallen in ihre Generatoren auszeichnen, so dafs sie selbst durch Behandeln mit Al-

(1) Ann. Chem. **180**, 248. — (2) Ann. Chem. **181**, 58. — (3) Ann. Chem. **181**, 57. — (4) Ann. Chem. **182**, 160.

kohol zerlegt werden, liefern mit Schwefelsäure Phenolcinchonidinsulfat. Die rechtsdrehenden Alkaloïde : Conchinin, Cinchonin und Chinamin gehen in freiem Zustande mit Phenol keine Verbindungen ein.

C. Reichl (1) hat die *Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf Phenole* studirt und dadurch Farbstoffe erhalten. Werden 2 Thl. Glycerin mit 2 Thl. Phenol und 3 Thl. Schwefelsäure längere Zeit bei 120 bis 130° erwärmt, so färbt sich das Gemenge anfangs gelb, dann gelbroth und endlich dunkelroth. Löst man nach dem Erkalten die dicke Masse in Wasser, so wird aus der bräunlichgelben Flüssigkeit mit Salzsäure der Farbstoff gefällt. Derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwierig in Aether; aus seinen Lösungsmitteln konnte er nicht krystallisirt erhalten werden. Er wird durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze schön roth gefärbt, mit Baryt, Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden liefert er Lacke, mit Anilin erhitzt entsteht aus ihm ein rother Farbstoff, der durch Ammoniak violettroth nüancirt wird. Aehnliche Körper entstehen aus Pyrogallussäure und Thymol.

E. Nölting (2) bestätigte die Angabe von Faust und Müller (3), dafs *Orthochlorphenol* beim Schmelzen mit Kali Brenzkatechin liefert. Daneben hat Er aber auch stets das Auftreten von Resorcin bemerkt, dessen Menge sich bei anhaltendem Schmelzen vermehrte. *Brenzkatechin* geht in der Kalischmelze nicht in Resorcin über.

Nach Henry E. Armstrong und Georg Harrow (4) entstehen bei der Einwirkung von Kaliumsulfit auf *Trichlorphenol* bei 170° die Kalisalze der *Dichlorphenolsulfonsäure* und *Chlorphenoldisulfonsäure*. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure giebt erstere *Dichlororthonitrophenol* (Schmelzpunkt 121°), die andere *Diorthonitroparachlorphenol* (Schmelzpunkt 80·5°). — *Tribromphenol* liefert unter denselben Be-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1429. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1794. — (3) Jahresber. f. 1873, 408. — (4) Chem. Soc. J. 1876, 1, 474.

dingungen der Hauptsache nach einen Körper, der wahrscheinlich ein Bromderivat von $C_{12}H_8O_2$ ist. — Dieselben (1) haben beobachtet, dafs beim directen Nitriren von *Tribromphenol*: *Orthobrom-α-Dinitrophenol* (Schmelzpunkt 117°) entsteht. Wird hingegen 1 Mol. Tribromphenol mit 1 Mol. Salpetersäure in Eisessig behandelt, so wird *Diorthobromparanitrophenol* (Schmelzpunkt 141°) gebildet.

P. Weselsky und J. Schuler (2) wiesen nach, dafs das von Weselsky (3) dargestellte *Diazophenol* identisch ist mit dem von R. Schmitt (4) aus dem bei 110° schmelzenden Nitrophenol erhaltenen Körper. — Wird eine wässerige Lösung des schwefels. Salzes dieser Verbindung unter Zusatz von 10 bis 15 Proc. concentrirter Schwefelsäure gekocht, so läfst sich nach dem Erkalten mit Aether *Hydrochinon* ausschütteln. Ohne Zusatz von Schwefelsäure tritt beim Kochen Verharzung ein. Die Ausbeute an Hydrochinon betrug im Mittel 46·2 Proc. Auch beim Kochen mit concentrirter Salzsäure erhält man neben Harz Hydrochinon (30 bis 36 Proc.).

R. Schiller und R. Otto (5) bedienten sich zur Darstellung des *Benzolsulfhydrats* und *Paratoluolsulfhydrats* der betreffenden Sulfinsäuren, deren Zink- oder besser Natriumsalze Sie unter Abkühlung mit Zink und Salzsäure zusammenbrachten. Nach beendeter Einwirkung wurde das gebildete Sulfhydrat mit den Wasserdämpfen übergetrieben. Die Ausbeute war fast quantitativ. — Dieselben gaben eine Erklärung für die Erscheinung, dafs nach der Vogt'schen (6) Darstellungsmethode der Sulfhydrate (Reduction der Sulfonchloride mittelst Zink und Salzsäure) sich stets mehr oder weniger Disulfid bildet. Dieser Körper hat seinen Ursprung in der Einwirkung der Sulfinsäuren auf Sulfhydrate, wobei Disulfide entstehen. 1 Mol. Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Benzolsulfhydrat einige Zeit auf

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 474. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1159. — (3) Jahresber. f. 1875, 425. — (4) Jahresber. f. 1868, 741. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1587 u. 1588. — (6) Jahresber. f. 1861, 629.

100°, besser im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhitzt liefert unter Wasseraustritt glatt *Benzoldisulfid*. — Umgekehrt (1) wird Benzoldisulfid durch alkoholische Kalilauge in Benzolsulfhydrat und Benzolsulfinsäure zerlegt. Analog verhält sich *Paratoluoldisulfid*. — Die *Disulfide* entstehen nach R. Schiller und R. Otto (2) auch bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Sulfhydrate.

E. Baumann (3), welcher das Vorkommen von *Phenylschwefelsäure* ($C_6H_5 . O . SO_3H$) und *Kresylschwefelsäure* $\left(C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\O . SO_3H\end{smallmatrix}\right)$ im Pferdeharn entdeckt hat, ist es gelungen, diese neuen Verbindungen synthetisch darzustellen. Nach Analogie der Bildung von äthylschwefels. Natrium aus Natriumäthylat und pyroschwefels. Kalium nach Drechsel (4) kann das phenylschwefels. Kalium (oder kresylschwefels. K) durch Erhitzen einer concentrirten wässerigen Lösung von Phenolkalium (resp. Kresolkalium) mit pyroschwefels. Kalium und Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten werden. — Das *phenylschwefels. Kalium*, $C_6H_5 . O . SO_3K$, ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem ziemlich, in Wasser leicht löslich. Rasch bis zum Schmelzen erhitzt und in Wasser gelöst, giebt es mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung. Mit verdünnter Salzsäure gekocht zerfällt es in Phenol und Schwefelsäure. — Das *kresylschwefels. Kalium*, $C_6H_4\begin{smallmatrix}CH_3\\O . SO_3K\end{smallmatrix}$, dem obigen Salze sehr ähnlich, unterscheidet sich davon durch seine geringere Löslichkeit in Wasser und Alkohol. Auf 150 bis 160° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, wird es durch Eisenchlorid blau gefärbt. — Die entsprechende Resorcinverbindung zeichnet sich durch Leichtlöslichkeit aus. Sie konnte bisher nicht krystallisirt erhalten werden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1637. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1638. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 54, 1389, 1715. — (4) Jahresber. f. 1872, 180.

W. Körner und G. Monselise (1) unterwarfen d
Chloride der α-(Meta-) und β-(Para-)*benzoldisulfosäure* der Ei
wirkung von Zinn und Salzsäure. Aus dem ersteren erhiel
Sie *Thioresorcin* mit allen schon von Patzschke (2) beschri
benen Eigenschaften. Sein Geruch erinnert an den der Blätt
einiger Geraniumarten. Das β-Chlorid liefert direct ein kr
stallinisches Sublimat von *Thiohydrochinon*, welches aus gl
zenden sechsseitigen Blättchen besteht. In derselben Fo
erhält man es auch aus siedendem Alkohol, in dem es wenig lösli
ist. Es besitzt einen entfernt an Tropäolum erinnernden Ger
und schmilzt bei 98°. An der Luft oxydirt es sich allmähli
zu einem gelben Pulver. Die *Bleiverbindung* stellt einen orange-
rothen Niederschlag dar.

Nach Arthur Michael und Thomas H. Norton (3)
entsteht bei der Behandlung von *Resorcin* in wässeriger Lösun
mit Chlorjod bis zur Jodausscheidung neben einem braun
in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, in Alkohol löslichen üb
350° schmelzenden Körper *Trijodresorcin*. Dieser Körper ist i
Wasser unlöslich, ziemlich in Eisessig, leicht in Schwefelkohlen-
stoff, Alkohol und Aether löslich und krystallisirt daraus i
langen schwach rosenrothen bei 145° (uncorr.) schmelzende
Nadeln. Ueber 190° erhitzt erleidet er unter Sublimation und
Abgabe von Joddämpfen Zersetzung. Von kaustischen und
kohlens. Alkalien sowie Anilin wird er mit brauner Farbe und
unter Zersetzung gelöst. Salzsäure und kalte Schwefelsäure
greift ihn nicht an, heifse verkohlt ihn. Von conc. Salpeter-
säure wird er langsam gelöst; beim Kochen der Lösung entsteht
Styphninsäure. — Pyrogallussäure gab mit Chlorjod negative
Resultate.

Rudolf Benedikt (4) erhielt beim Behandeln von Tri-
bromphloroglucin (5) mit concentrirter Salpetersäure *Tribrom-*

(1) Dieser Bericht: Benzoldisulfosäure. — (2) Jahresber. f. 1870, 555. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1752. — (4) Ann. Chem. 194, 255; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 78, 657 — (5) Jahresber. f. 1855, 702.

dinitropropionsäure CBr_3-$C(NO_2)_2$-COOH . [$C_6H_3Br_3O_3$ + $5 NO_3H = C_3Br_3HN_2O_6 + 3 CO_2 + 4 H_2O + N_2O_2 + N_2O_3$]. Dieser Körper bildet rein weifse, schuppig blättrige, schön seideglänzende geruchlose Krystalle, er ist unlöslich in kaltem Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether. Fügt man zu seiner frisch bereiteten alkoholischen Lösung einige Tropfen Wasser, so scheidet er sich in Form feiner sternförmig gruppirter Nadeln aus. Beim Kochen mit Wasser liefert er Brompikrin und Oxalsäure [$2 C_3Br_3HN_2O_6 + H_2O = 2 CBr_3NO_2 + 2 C_2H_2O_4 + N_2O$]; beim Behandeln mit Natriumamalgam wird er in Methylamin, Oxalsäure und Blausäure zerlegt [$2 C_3HBr_3N_2O_6 + 17 H_2 = 2 CNH_5 + C_2H_2O_4 + 2 CNH + 8 H_2O + 6 HBr$].

Derselbe (1) beobachtete, dafs *Pyrogallol* mit Jodäthyl sich nicht äthylisiren läfst, selbst wenn eine alkoholische Lösung beider Körper im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt wird. Jedoch ist es Ihm gelungen nach der Methode von Gerup-Besanez (2) sowohl aus Pyrogallussäure, als auch aus Tannin ein Mono- und Diäthylpyrogallol darzustellen. Zu diesem Behufe bringt Er in eine Champagnerflasche die erforderliche Menge Aetzkali und äthylschwefels. Kalium und fügt schnell 30 g Pyrogallussäure und etwa 300 cbcm absoluten Alkohols hinzu. Die Flasche wird fest verschlossen und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach der Einwirkung wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende dicke Oel wird mit Wasser gewaschen und destillirt. Das Destillat, ein Gemenge von festem Monäthyl- und flüssigem Diäthylpyrogallol wird durch Absaugen in diese Bestandtheile zerlegt. Das *Monäthylpyrogallol* bildet bei 95° schmelzende Krystalle, die sich sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, besser in heifsem Wasser lösen. Aus Alkohol krystallisirt es in harten Körnern, aus Wasser in feinen Nädelchen. Es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. — Das *Diäthylpyrogallol* ist eine bei

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 125. — (2) Jahresber. f. 1868, 466.

262° (uncorr.) siedende, bei —10 nicht erstarrende Flüssigkeit, die mit den Wasserdämpfen flüchtig ist und dasselbe Verhalten zu Lösungsmitteln wie die Monoverbindung zeigt. — Beide Körper geben mit dem Liebermann'schen (1) Reagens eine intensiv purpurrothe Färbung.

R. Ihle (2) hat sich mit der Reindarstellung von *Kresolen* beschäftigt. Das im Handel unter dem Namen „hochsiedendes Phenol“ oder „Kresylsäure“ vorkommende Steinkohlentheerkresol enthält noch Naphtalin und Phenol. Durch Lösen des Rohproductes in verdünnter Natronlauge und Einleiten von Wasserdampf wird das Naphtalin entfernt. Das Phenol wird von den Kresolen durch Ausschütteln mit Barytwasser getrennt, worin es leichter löslich ist, als diese. Das Steinkohlentheerkresol liefert zwei Kresotinsäuren (vergl. unter Säuren in diesem Bericht), woraus Er schliefst, dafs es ein Gemenge von zwei verschiedenen Kresolen (Meta- und Ortho-) ist. — Bei der Gewinnung der Kresole aus den Toluidinen erhielt Er aus festem Paratoluidin 50 Proc. Kresol, das flüssige (Ortho-) Toluidin lieferte Ihm nur 22 Proc. Eine bessere Ausbeute (70 Proc.) wurde jedoch durch die Vorschrift von V. Meyer und Ambühl (3) erhalten. Das Orthokresol schmilzt bei 30° und siedet bei 188°.

Nach J. Annaheim (4) entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 5 Thl. *Kresol* aus Steinkohlentheer (Siedep. 195 bis 202° oder 202 bis 206°) mit 2 Thl. rauchender H_2SO_4 auf dem Wasserbade oder auf 120 bis 130° im Oelbade eine dunkle zähflüssige Masse, die sich in Eisessig mit schön fuchsinrother Farbe löst. Der Farbstoff scheint gegen Säuren beständig zu sein, erleidet dagegen von Alkalien, die ihn anfangs mit blaugrüner Farbe lösen, bald vollständige Zersetzung.

Wie Henry E. Armstrong und T. E. Thorpe (5) gefunden haben, liefert *Parakresol* beim Nitriren *Orthonitroparakresol* (identisch mit dem von Wagner (6) aus Orthonitro-

(1) Jahresber. f. 1874, 454. — (2) J. pr. Chem. [2] 14, 442. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1074. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 662. — (5) Rep. Br. Assoc. 1875, 112. — (6) Jahresber. f. 1874, 477.

paratoluidin erhaltenen); bei weiterer Einwirkung der Salpetersäure entsteht *Dinitroparakresol*, mit Brom oder Jod : *Monobrom-* oder *Monojodnitroparakresol*. — Aus *parakresolorthosulfons. Kalium* und Brom entsteht zuerst das Monobromderivat $C_6H_2Br(CH_3)OH . SO_3K$, bei weiterer Einwirkung *Tribromparakresol*. — *Bromparakresolorthosulfons. Kalium* wird durch Salpetersäure in das oben erwähnte Bromnitroparakresol übergeführt. — Aus *Thymolparasulfonsäure* entsteht mit Brom zuerst das Monobromderivat, bei weiterer Einwirkung *Dibromthymol*.

O. Emmerling und A. Oppenheim (1) erhielten durch Behandlung von *Oxyuvitinsäure* mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemenge derselben mit Schwefelsäure ein *Trinitrokresol*, welches durch Eintragen in Wasser, Auflösen der ausgeschiedenen Masse in Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Es bildet schwach gelblich gefärbte, fächerförmig verbundene, glatte Krystallnadeln vom Schmelzp. 106°. Sein orangerothes *Kaliumsalz* ist weit löslicher als das pikrins. Kali. Nahezu dieselben Eigenschaften besitzt das von Liebermann und von Dorp (2) beschriebene Trinitrokresol und Nitrococcussäure. In alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert das Trinitrokresol aus Oxyuvitinsäure *Dinitroamidokresol* $C_6H . CH_3 . OH . NH_2 . (NO_2)_2$. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in stark glänzenden, dünnen, bernsteingelben Nadeln, die sich in Alkalien, aber nicht in Säuren lösen und wenig oberhalb des Schmelzpunktes (156°) sich zersetzen. Durch Einleiten von salpetriger Säure in seine alkoholische Lösung entsteht *Dinitrodiazoamidodinitrokresol* $C_6H . CH_3 . OH . (NO_2)_2N{=}N\text{-}NH . C_6H . CH_3 . OH . (NO_2)_2$. Dieses bildet goldgelbe Blättchen, welche sich gegen 160° unter heftiger Explosion zersetzen.

S. Lako (3) wiederholte die Versuche von Wurtz (4) und Wroblewsky (5) über *Xylenol*, $C_6H_3(CH_3)_2 . OH$, mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1094. — (2) Jahresber. f. 1871, 1120. — (3) Ann. Chem. 182, 30; Arch. néerland. 11, 98. — (4) Jahresber. f. 1868, 459. — (5) Jahresber. f. 1868, 458.

reinem Metaxylol. — Der von Ihm in Anwendung gebrachte Kohlenwasserstoff war durch dreiwöchentliche fractionirte Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1 : 3) am Rückflusskühler gereinigt, wobei das Unangegriffene von Zeit zu Zeit durch Destillation von den Oxydationsproducten und Nitrokörpern getrennt wurde. Das so gereinigte 1, 3 Xylol lieferte mit Schwefelsäure nur *eine* Monosulfosäure, deren Kalium-, Magnesium- und Natriumsalze in Wasser sehr löslich waren. Das weniger lösliche Baryumsalz krystallisirte in kleinen Krystallgruppen, wovon die hervorragenden Krystallspitzen einige Aehnlichkeit mit Skalenoëdern zeigten. Aus dem Kaliumsalz wurde durch Schmelzen mit Aetzkali, Ansäuern der gelösten Schmelze und Destillation im Dampfstrom des Xylenol gewonnen. Dieses stellte eine zwischen 206·5 bis 208·5° (corr.) bei 767·8 mm Druck destillirende wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche einen sehr deutlichen Phenolgeruch zeigte. Die Dampfdichte fand Er zu 58·4. Für das spec. Gew. wurden bei verschiedenen Temperaturen folgende Werthe beobachtet :

Temperatur	Spec. Gew.
0°	1·0866.
15·5°	1·0242.
30°	1·0129.
45°	1·0020.
59°	0·9908.
100°	0·9678.

In Eisessig mit der abgewogenen Menge Salpetersäure behandelt, lieferte das Xylenol einen mit den Wasserdämpfen flüchtigen bei 68·5° schmelzenden Mononitrokörper, der in gelben Nadeln krystallisirte und mit Aetzkali ein in dunkelrothen Blättern krystallisirendes Kalisalz gab.

Beim Behandeln von Dimethylprotocatechusäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·25 erhielten F. Tiemann und K. U. Matsmoto (1) neben Nitrodimethylprotocatechusäure (2)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 937. — (2) Vgl. diesen Bericht : Aromatische Säuren.

hauptsächlich *Mononitrodimethylbrenzcatechin* ($C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2$). Durch Ammoniak von der Nitrosäure und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol von anhängendem Dinitrodimethylbrenzcatechin befreit, stellt dasselbe gelbe, bei 95 bis 96° (uncorr.) schmelzende Nadeln dar, welche in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Erhitzt man es mit rauchender Salpetersäure oder einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, so geht es in *Trinitrodimethylbrenzcatechin* $C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$ über, welches durch Salpetersäure nicht weiter verändert wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in glänzenden weifsen Prismen, welche bei 144 bis 145° schmelzen und in Wasser unlöslich, dagegen in heifsem Alkohol und Aether leicht löslich sind. Bei Einwirkung einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 bis 1·35 geht Mononitrodimethylbrenzcatechin in Dinitrodimethylbrenzcatechin über, welches jedoch noch nicht vollständig isolirt werden konnte.

E. Paternò und P. Spica (1) stellten durch Schmelzen von cumolsulfons. Kalium (aus Cuminsäure) mit Kalihydrat *Cumophenol*, $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{OH}$ dar. Dasselbe schmilzt bei 61° und siedet bei 228·2 bis 229·2° (corr.). — Der *Methyläther* $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{O.CH_3}$ ist eine farblose, dem Anisöl ähnlich riechende Flüssigkeit von 0·962 spec. Gew. bei 0°, welche bei 212 bis 213° (bei 758·04 mm Druck) siedet und bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure etwas Anissäure giebt. — Der *Aethyläther* $C_6H_4\langle^{C_3H_7}_{O.C_2H_5}$ hat das spec. Gew. 1·026 und den Siedep. 244 bis 245° (bei 756·27 mm Druck).

F. A. Flückiger (2) untersuchte mittels der Varrentrapp'schen (3) Reaction mehrere ätherische Oele auf *Carvol*.

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 585. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 468; N. Rep. Pharm. 25, 280; Pharm. J. Trans. [3] 7, 75. — (3) Handwörterbuch der Chemie (1849) 4, 686.

Durch eine Modification des Varrentrapp'schen Verfahrens war es Ihm möglich, selbst geringe Mengen von Carvol nachzuweisen. Zur Prüfung sättigte Er das mit 1/4 Vol. Weingeist von 0·830 spec. Gew. verdünnte Oel mit Schwefelwasserstoff und fügte wenig concentrirtes Ammoniak oder besser mit Ammoniak gesättigten absoluten Alkohol hinzu. Bei Gegenwart von Carvol scheidet sich das Schwefelwasserstoffcarvol ($C_{10}H_{14}O . H_2S$) in Krystallen ab, welche nach dem Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren weder Geruch noch Geschmack besitzen. Durch wenig weingeistiges Natron können sie zersetzt und durch Verdünnen mit heifsem Wasser wieder als Carvol abgeschieden werden. Vermöge dieser Reaction hat Er die Anwesenheit von Carvol im *Kümmelöl, Dillöl* (beide Rechtscarvol) und *Krauseminzöl* (Linkscarvol) nachgewiesen. Aus *Curcumaöl, Myrrhenöl, Muskatnufsöl, Macisöl, Fucalyptusöl* und *Pfefferminzöl* konnte Er kein Schwefelwasserstoffcarvol erhalten.

Fr. Landolph (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *Anethol* fortgesetzt. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali bei 185° liefert der Aniscampher einen bei 18 bis 19° schmelzenden und bei 198° siedenden *Körper*, $C_{10}H_{18}O$, der in feinen concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. — Phosphorsuperchlorid entwickelt mit Anethol nur wenig Salzsäure, erwärmt man jedoch die Mischung 5 bis 6 Stunden und destillirt, so entweichen Ströme von Salzsäure und man erhält nach dem Waschen mit Natron beim öfteren Destilliren eine bei 228 bis 230° siedende Flüssigkeit von der Formel $C_{10}H_{11}ClO$, *Monochloranethol*, welche bei —4 bis —3° fest wird. Ihr spec. Gew. ist 1·191 bei 20°. Dieses Monochloranethol giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 268 bis 270° siedende, bei —38° noch nicht fest werdende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_3$ und einen flüssigen phenolartigen Körper. — Das zweite Condensationsproduct des Anethols $C_{14}H_{16}O_2$ wird durch Kochen mit

(1) Compt. rend. [illegible], 226, 849; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 851, 725. — (2) Jahresber. f. 1875, 485.

Essigsäureanhydrid in eine Acetylverbindung $C_{16}H_{18}O_3$ übergeführt, die ein rothgelbes bei 40° schmelzendes Harz darstellt. — Bei der Reduction des Anethols mit Jodwasserstoff (Er erhitzte zu diesem Behufe 3 g Anethol mit 2 g rothem Phosphor und 25 g Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1·72 während 24 Stunden bei 260°) entstanden neben wenig Wasserstoff, Benzol, Hexylen und über 300° siedenden Condensationsproducten der Hauptsache nach 2 *Kohlenwasserstoffe*, von denen der eine gegen 150° siedete und die Zusammensetzung C_8H_{16} besafs. Er bildete etwa den dritten Theil des Reductionsproductes. Der zweite in etwas gröfserer Menge auftretend siedete bei 210 bis 212° und führte zu der Formel $C_{12}H_{22}$. Für seine Dampfdichte (im Anetholdampfe bestimmt) wurden die Zahlen 5·66 und 5·75 gefunden, während die Berechnung 5·73 verlangt.

R. Ebert und V. Merz (1) erhielten durch Schmelzen der α-Naphtalindisulfosäure (2) mit Kalihydrat ein *α-Dioxynaphtalin*, welches von den bisher beschriebenen (3) mehrfach abweicht. Ein eigentliches Schmelzen ist nicht einmal nöthig, sondern es genügt 1 Thl. Dikaliumdisulfonaphtalat mit 2 bis 2·5 Thl. Kalihydrat und so viel Wasser, dafs ein dicker Brei entsteht, in einem Kolben im Oelbade zuletzt auf 250° und so lange zu erhitzen, bis eine feste und trockene Masse entstanden ist. Die Lösung derselben in verdünnter heifser Salzsäure scheidet (nach dem Abfiltriren von etwas Kieselsäure) beim Erkalten das Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$ in Nadeln oder Blättchen aus, welche trocken lebhaften Silberglanz besitzen und schwach phenolartig riechen. Es schmilzt constant bei 186° und fängt schon bei 160 bis 170° an in schönen breiten Blättern zu sublimiren. Mit Wasserdämpfen, auch solcher von 150 bis 160°, ist es nur sehr

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 609. — (2) Dieser Bericht : Sulfosäuren. — (3) Vgl. besonders Clève, Jahresber. f. 1875, 458. Clève hat übrigens den Namen α-Dioxynaphtalin schon für einen von dem obigen verschiedenen Körper benutzt. Am meisten Aehnlichkeit zeigt die Verbindung von Ebert und Merz noch mit dem Hydronaphtochinon von Groves. Clève (Bull. soc. chim. [2] 26, 245) ist der Ansicht, dafs das Dioxynaphtalin von Ebert und Merz die OH-Gruppen in der β-Stellung enthält. *S.*

wenig flüchtig. Das α-Dioxynaphtalin löst sich leicht in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Alkohol, nur mäfsig in Benzol, Toluol, Chloroform, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn. Alkalische Lösungen dunkeln sofort an der Luft und werden in kurzer Zeit ganz schwarz. Aehnlich verhalten sich ätherische Lösungen, welche daher beim Verdampfen ein sehr unreines Präparat hinterlassen. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk vorübergehend, durch Salpetersäure ziemlich anhaltend dunkelroth gefärbt. Eisenchlorid bewirkt keine besondere Färbung.

M. Goldstein (1) hat durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf *Dinitrodiphenol* (2) ein *Dibenzoyldinitrodiphenol* dargestellt. Der neue Körper ist unlöslich in Wasser, in selbst kochendem Alkohol schwer, leichter in Benzol löslich und krystallisirt in bei 201° schmelzenden Nadeln. Mit rauchender Salpetersäure entsteht daraus Nitrobenzol. Alkoholisches Kali liefert Dinitrodiphenol und Benzoësäure.

O. Döbner und W. Stackmann (3) erhielten bei der Einwirkung von Benzotrichlorid (2 Thl.) auf Phenol (3 Thl.) gemischt mit Zinkoxyd (2 Thl.) neben Benzoësäurephenyläther *Benzoylphenol* (Oxybenzophenon) $C_6H_5 . CO . C_6H_4 . OH$. Dasselbe schmilzt bei 134°, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, sägeförmig verästelten Blättchen, aus Eisessig in grofsen zugespitzten Prismen. Von Alkalien wird es gelöst, von Säuren wieder ausgefällt.

O. Widmann (4) hat durch Reduction von *Rufigallussäure* Alizarin erhalten und dadurch bewiesen, dafs Jaffe's (5) Auffassung jener als Hexaoxyanthrachinon richtig ist.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 77. — (2) Vermuthlich ist das von Engelhardt und Latschinoff (Jahresber. f. 1871, 457) dargestellte Diphenol aus Diphenyldisulfosäure in Anwendung gekommen. G. S. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1918. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 856. — (5) Jahresber. f. 1870, 705.

A. Rosenstiehl (1) hat *Nitroalizarin*, welches zuerst von Perkin (2) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diacetylalizarin erhalten worden ist, nach folgender Methode gewonnen. Grofse Flaschen werden im Innern mit einer dünnen Schichte von Alizarinpaste überzogen, nach dem Trockenwerden mit Dämpfen von Salpetrigersäure angefüllt und gut verschlossen. Nach kurzer Zeit sind die rothen Dämpfe verschwunden und das Alizarin hat eine gelbe Farbe angenommen. Durch Auswaschen mit Wasser und Behandeln mit überschüssiger Natronlauge kann man das unveränderte Alizarin ausziehen, während das Natronsalz des *Alizarinorange* (Nitroalizarin) zurückbleibt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Natronsalzes aus Wasser, Zerlegen mit Säure und Krystallisiren des freien Farbstoffs aus Chloroform erhält man das Nitroalizarin in reinem Zustande. Es löst sich in Wasser, besser in Essigsäure und Schwefelsäure, am besten in Chloroform, aus welchem Lösungsmittel es in orangefarbenen Blättchen mit grünem Reflexe krystallisirt, die den Schmelzpunkt 230° zeigen. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt es unter Zersetzung. Seine Lösung in Alkalien ist rothviolett. Mit Eisenmordant giebt es ein Rothviolett, mit Thonerdemordant ein Hochorange. — Nach Perkin (3) geht das Nitroalizarin mit Reductionsmitteln leicht in *Amidoalizarin* über.

C. Liebermann und F. Giesel (4) haben durch Vergleichung der Chrysamminsäure und Tetranitrochrysophansäure, sowie von Salzen beider Verbindungen Ihre (5) frühere Untersuchung vervollständigt und von Neuem bestätigt, dafs die *Chrysamminsäure* kein Derivat der Chrysophansäure, sondern des Chrysazins ist. — Sie fanden zunächst, dafs *Tetranitrochrysazin* in denselben Formen wie die Chrysamminsäure krystallisirt,

(1) Compt. rend. 82, 1455; 83, 78; Dingl. pol. J. 222, 472; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1036; Bull. soc. chim. [2] 26, 63. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 578. Ausführlicher soll über diese Abhandlung im nächsten Jahresbericht berichtet werden. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 2, 580. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 329. — (5) Jahresber. f. 1875, 454.

während die Tetranitrochrysophansäure kleine goldglänzende Blättchen bildet. Von Salzen des Tetranitrochrysazins wurden folgende mit denen der Tetranitrochrysophansäure verglichen :

	Tetranitrochrysazin.	*Tetranitrochrysophansäure.*
Kalisalz	Metallglänzende, schwer lösliche Nadeln, wasserfrei.	Rothe dünne, gallertartig ausgeschiedene Nadeln, in Salzlösung schwer, in reinem Wasser leicht löslich.
Kalksalz	Goldglänzende Nadeln.	Fadenförmige, nicht metallglänzende Nadeln.
Magnesiasalz	Prachtvolle roth goldglänzende Krystalle.	Rothes, schwer lösliches Pulver.

H. Plath (1) hat das *Xanthopurpurin (Purpuroxanthin)*, welches von Schützenberger (2) im Krapp entdeckt und durch Reduction des Purpurins dargestellt, von Liebermann und Fischer (3) aus Purpurinamid erhalten worden ist, näher untersucht. Es schmilzt bei 262 bis 263°. Aus Eisessig krystallisirt es in glänzenden derben Nadeln. Beim Kochen mit essigs. Natron entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Kalk- und Barytwasser behandelt, bildet es krystallisirende Verbindungen. — *Dimethylxanthopurpurin* $C_{14}H_6(CH_3O)_2O_2$ bildet sich, wenn Xanthopurpurin, Jodmethyl und Kali in molekularen Verhältnissen unter Zusatz von absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt werden. Es krystallisirt aus Eisessig in kleinen hellgelben bei 178 bis 180° schmelzenden Nadeln. *Diäthylxanthopurpurin* auf analoge Weise wie die Methylverbindung erhalten, bildet dunkelgelbe, bei 170° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind. — Bei der Einwirkung von Brom in der Kälte auf Xanthopurpurin entsteht *Dibromxanthopurpurin*, das schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig ist, woraus es in bei 227 bis 230° schmelzenden orangefarbenen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit essigs. Ammoniak bildet sich daraus *Dibromxanthopurpurinammonium*, kleine rothe ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1204. — (2) Jahresber. f. 1864, 542. — (3) Ann. Chem. **183**, 218.

filzte Nadeln, die einen prächtigen Metallglanz besitzen. — *Dinitroxanthopurpurin* wird bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure (1·48 spec. Gew.) auf Xanthopurpurin in der Kälte erhalten. Die Verbindung ist löslich in Wasser, leichter in Aether, Alkohol und Eisessig und krystallisirt in hellrothen bei 249 bis 250° schmelzenden Nädelchen. Die Baryumverbindung $C_{14}H_4(NO_2)_2(O_2Ba)O_2$ bildet dunkelrothe, die Ammoniumverbindung $C_{14}H_4(NO_2)_2OH.(ONH_4)O_2$ (durch Kochen des Nitroderivates mit essigs. Ammoniak erhalten) hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — Bei der Behandlung von Xanthopurpurin in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure mit salpetriger Säure entsteht ein bei 249° schmelzendes *Dinitroxanthopurpurin*, das aus Eisessig in derben *stahlblauen* Nadeln krystallisirt, die leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig sind und Wolle orange färben. Ob diese Verbindung mit der Obigen identisch oder isomer ist, bleibt noch zu untersuchen.

E. Ullrich und H. v. Perger (1) hatten unter den Nebenproducten des künstlichen Alizarins einen Körper von der Formel $C_{14}H_8O_4$ gefunden, welchen Sie *Anthraxantinsäure* nannten und den Sie für identisch mit dem von E. Schunk und H. Römer (2) aufgefundenen Isomeren der *Anthraflavinsäure* hielten. Hierauf theilen E. Schunk und H. Römer (3) Ihre Untersuchungen über den von Ihnen entdeckten Körper ausführlicher mit. Sie nennen ihn *Isoanthraflavinsäure*. Nach den darauf von E. Ullrich und H. v. Perger (4) angestellten Vergleichen ist Ihre Anthraxantinsäure von der Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure verschieden. — Rosenstiehl (5) fand nun in dem rohen *Anthraflavon* 2 isomere Körper $C_{14}H_8O_4$ (α- und β-Anthraflavon), die sich durch Barytwasser, in dem in der Kälte nur das α-Anthraflavon löslich ist, leicht trennen ließen, und die Er für identisch mit den von Schunk und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 181. — (2) Jahresber. f. 1875, 456. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 379; Chem. News 33, 233. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 574. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 946; Compt. rend. 82, 1394; Dingl. pol. J. 222, 275.

Römer behandelten Säuren hält. Nach Ihm ist aber die Anthraxantinsäure von Ullrich und v. Perger identisch mit β-Anthraflavon (Anthraflavinsäure). — Die Unterschiede der obigen Isomeren treten aus folgender Tabelle hervor :

Anthraflavinsäure. (Anthraxantinsäure, β-Anthraflavon.)	*Isoanthraflavinsäure.* (α-Anthraflavon.)
1) Krystallisirt aus wässerigem Alkohol ohne Krystallwasser.	1) Mit Krystallwasser.
2) Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.	2) Mit rother Farbe.
3) In kaltem Kalkwasser schwer, noch schwerer in heifsem löslich.	3) Leicht löslich.
4) In kaltem Barytwasser unlöslich, aus heifsem krystallisirt die Baryumverbindung in rothen Nadeln.	4) Leicht löslich in kalten Barytwasser mit rother Farbe.
5) In Natronlauge schwer mit gelber Farbe löslich, bei einem Ueberschufs von Lauge scheidet sich leicht die Natronverbindung in rothen Nadeln ab.	5) Leicht löslich mit rother Farbe.
6) Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 227° (Perkin 226 bis 229°).	6) Die *Diacetylverbindung* schmilzt bei 195°.
7) Das *Diäthylderivat* (durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Jodäthyl und etwas Alkohol bei 120° dargestellt) schmilzt bei 232°. — Die Dimethylverbindung schmilzt bei 247 bis 248°.	7) Das *Diäthylderivat* schmilzt bei 193 bis 194°.
8) Wird erst bei 200 bis 225° von Kalilauge verändert (Flavopurpurin).	8) Giebt mit Kalilauge in geschlossenen Gefäfsen bei 180 bis 185° Anthrapurpurin.

Ein fast gleiches Verhalten zeigen die beiden Isomeren gegen Lösungsmittel. Sie sind in Benzol, Chloroform und Aether fast unlöslich, schwer löslich in Eisessig, leichter in Alkohol und krystallisiren in gelben über 330° schmelzenden Nadeln. Beizen werden von ihnen nicht angefärbt. Mit Kali liefert die Isoanthraflavinsäure nach E. Schunk und H. Römer (1) Anthra-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 678; Chem. News 34, 181.

purpurin (welches Resultat auch Perkin (1) erhielt), die Anthraflavinsäure ein neues Isomeres des Purpurins, das Sie *Flavopurpurin* nennen. — Sowohl das Anthrapurpurin, als auch das Flavopurpurin bildet gelbe wasserfreie Nadeln, die schwer in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig mit Alkohol gemischt löslich sind, über 330° schmelzen und sublimiren. Beide färben Beizen an. Die Lösungen des Anthrapurpurins in Alkalien und überschüssigem Bleiacetat sind violett, die des Flavopurpurins gelbroth oder roth gefärbt. Das Absorptionsspectrum der alkalischen Lösung des Anthrapurpurins zeigt zwei Bänder, die mit denen des Alizarin's zusammenfallen, das Flavopurpurin liefert ebenfalls zwei ähnliche Bänder, aber etwas entfernt von Roth und außerdem einen breiten Streifen im Blau.

Ueber die Arbeit von F. Schardinger (2) betreffend die *Nitroderivate des Anthraflavons* wurde schon früher (3) berichtet.

Nach C. Liebermann und Giesel (4) ist das *Oxychrysazin* (5) ein neues (viertes) Purpurin. — Die *Acetylverbindung* $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$ bildet hellgelbe Nadeln, welche bei 192 bis 193° schmelzen. (Das entsprechende Derivat des Purpurins schmilzt bei 190 bis 193°, des Anthrapurpurins (Isopurpurins) bei 220 bis 222°). — Seine Lösung in Alkalien ist blau (Purpurin und Purpurin ε roth, Anthrapurpurin violett, Flavopurpurin gelbroth) und liefert dieselbe ebensowenig wie die stark fluorescirende Alaunlösung Absorptionsstreifen.

Ein fünftes Purpurin (*Purpurin ε*) ist von Rosenstiehl (6) in geringer Menge bei der Reduction des Pseudopurpurins (7) und Oxydation des Xanthopurpurins in alkalischer Lösung durch Kaliummanganat erhalten worden. Es bildet ein leichtes Pulver von orangegelber Farbe, welches bei 180° schmilzt und höher erhitzt unter theilweiser Zersetzung sublimirt. Von Alkohol, Essigsäure, Benzol und Chloroform wird es leicht gelöst, von Wasser leichter als die anderen Krappfarbstoffe. Die

(1) Chem. Soc. J. 1876, 851. — (2) Bull. soc. chim. [2] 26, 313. — (3) Jahresber. f. 1875, 455. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 333. — (5) Jahresber. f. 1875, 455. — (6) Compt. rend. 83, 827; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1808. — (7) Jahresber. f. 1864, 542.

Lösung in Alkali ist von rother Farbe, die zwischen der des Purpurins und Xanthopurpurins liegt. Von Eisenbeizen wird es nicht fixirt, Thonerdebeizen färbt es orangefarben. Von Kaliumpermanganat erleidet es in alkalischer Lösung keine Veränderung. Mit Alkali und Phosphor liefert es Xanthopurpurin, in siedender alkoholischer Lösung geht es durch Umlagerung direct in Purpurin über.

C. Liebermann und M. Waldstein (1) haben die Rinde von Rhamnus frangula auf *Frangulinsäure* (2) untersucht, jedoch an Stelle dieser Substanz *Emodin* (3) gefunden.

Behandelt man nach M. Hayduck (4) das von C. Liebermann (5) dargestellte Acetylhydrocörulignon mit Phosphorsuperchlorid, so entsteht *Dichloracetylhydrocörulignon* $C_{12}H_2Cl_2\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OC_2H_3O)_2\end{cases}$, welches aus Alkohol in kleinen bei 172° schmelzenden Prismen krystallisirt. — Es geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in *Dichlorhydrocörulignon* $C_{12}H_2Cl_2\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)_2\end{cases}$ über, einen aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden rhombischen Täfelchen krystallisirenden, bei 220° schmelzenden Körper, dessen Kaliumsalz in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Es krystallisirt aus Wasser in Nadeln. Das Baryumsalz ist ein amorpher weifser Niederschlag, der sich beim Erwärmen gelblich färbt. — Das *Dibromacetylhydrocörulignon* $C_{12}H_2Br_2\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OC_2H_3O)_2\end{cases}$ entsteht beim Behandeln einer heifsen Lösung von Acetylhydrocörulignon in Eisessig mit der berechneten Menge Brom. Mit Wasser gefällt und aus Weingeist umkrystallisirt stellt die Verbindung bei 178° schmelzende Nadeln dar. Wird dieselbe mit alkoholischem Kali gekocht und das sich abscheidende schwer lösliche Kalisalz mit Salzsäure zersetzt, so erhält man das in Alkohol und Benzol schwer lösliche bei 262° schmelzende *Dibromhydrocörulignon* $C_{12}H_2Br_2\begin{cases}(OCH_3)_4\\(OH)_2\end{cases}$. —

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1775. — (2) Jahresber. f. 1869, 766; f. 1873, 447. — (3) Jahresber. f. 1875, 456. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 928. — (5) Jahresber. f. 1873, 507.

Bei einem Ueberschuß von Brom entsteht aus dem Acetylhydrocörulignon *Tetrabromhydrocörulignon* $C_{12}Br_4\left\{\begin{matrix}(OCH_3)_4\\(OH)_2\end{matrix}\right.$, seideglänzende bei 217 bis 218° schmelzende Nadeln.

C. Liebermann und F. Schwarzer (1) haben *Rosolsäure* durch Einwirkung von Phenol (1 Thl.) auf Salicylaldehyd (2½ Thl.) unter Mitwirkung von Schwefelsäure (1 Thl.) in Eisessig (3 Thl.) erhalten ($C_6H_6O + 2C_7H_6O_2 = C_{20}H_{14}O_3 + 2H_2O$). Diese Reaction erklärt den Vorgang der Rosolsäurebildung aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure, indem das nascirende Kohlenoxyd zunächst mit dem Phenol salicylige Säure (2) bildet, welche dann sofort mit dem letzteren zu Rosolsäure zusammentritt.

Organometallverbindungen.

D. Pawlow (3) berichtet über die Einwirkung *zinkorganischer Verbindungen* auf *Säurechloride*, welche allgemein zur Darstellung *tertiärer Alkohole* führt. Aus Chlorbutyryl wurde durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Zinkmethyl und Zinkäthyl ein *tertiärer Heptylalkohol* von der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}COH$ gewonnen mit dem Siedepunkte 135 bis 138°. Das daraus abgeschiedene *Heptylen* siedet zwischen 90 und 95°. *Methyläthylisopropylcarbinol*, auf ähnliche Weise erhalten, siedet bei 124 bis 127° und liefert ein Heptylen mit dem Siedepunkte 75 bis 80°. — Als Nebenproducte entstehen bei der erwähnten Reaction *Ketoncondensationsproducte*. — Durch Einwirkung von *Zinkmethyl* oder *Zinkäthyl* auf *Aceton* bildet sich unter Anderem *Mesityloxyd* und aus *Chlorpropionyl*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 800. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 423; vgl. auch bei Aldehyde in diesem Bericht. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1311 (Corresp.) und 1606 (Corresp.).

durch Zinkmethyl ein Körper von der Formel $C_8H_{14}O$, welcher bei 167 bis 168° siedet, aus *Isobutyrylchlorid* und Zinkmethyl entsteht die Verbindung von der Formel $C_{10}H_{18}O$ (Siedep. 189 bis 191°) und aus *Isovalerylchlorid* und Zinkmethyl diejenige von der Formel $C_{12}H_{22}O$ (Siedep. 217 bis 219°). — *Aethylisopropylketon* ist eine bei 117 bis 119° siedende, zu Aceton und Propionsäure oxydirbare Substanz.

L. v. Pieverling (1) hat einige organische *Selenverbindungen* dargestellt. — *Diäthylmonoselenid* [$Se(C_2H_5)_2$] erhält man durch Einwirkung von fünffach Selenphospsor auf äthylschwefelsaures Kalium. Zu dem Ende werden äquivalente Mengen Fünffach-Selenphosphor, äthylschwefelsaures Kalium, Kaliumhydroxyd und wenig Wasser der Destillation unterworfen, das Destillat wird sodann von neuem mit der halben Menge äthylschwefels. Kalium, Kaliumhydroxyd und Wasser unter Zusatz eines kleinen Stückchens gewöhnlichen Phosphors versetzt, mehrere Stunden hindurch digerirt und abermals destillirt. Das so gewonnene reine Diäthylmonoselenid bildet ein klares farbloses leicht bewegliches und stark lichtbrechendes Fluidum vom Siedepunkte 108°. — *Triäthylselenjodid* $Se(C_2H_5)_3J$ wird aus der vorigen Verbindung durch Hinzumischen einer äquivalenten Menge Jodäthyl und Stehenlassen des Gemisches während etwa 10 Tagen erhalten. Der Körper zeigt weiſse luftbeständige Krystallmassen von schwachem lauchartigem Geruch, die in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Aether weniger löslich sind. Zwischen 80 und 126° dissociiren sie völlig ohne vorher zu schmelzen. — *Triäthylselenhydroxyd* konnte nicht im reinen Zustande mittelst Silberoxyd aus dem Jodid erhalten werden, doch lieſs sich daraus das *weinsaure Salz* und das Platindoppelsalz gewinnen. Ersteres krystallisirt in kleinen blaſsrosarothen, luftbeständigen Nadeln, besitzt einen lauchartigen Geruch, einen scharf bitteren brennenden Geschmack und folgende Formel $C_4H_5 . Se(C_2H_5)_3 . O_6 + 2 H_2O$. *Triäthylselenchlorid-Platin-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1469.

chlorid $[(Se(C_2H_5)_3Cl)_2 . PtCl_4]$ bildet aus heifsem Wasser krystallisirt rothe Rhomboëder. — Versuche zur Darstellung des Tetraäthylselenids mifslangen; nichtsdestoweniger glaubt aber v. Pieverling sowie trotz der leichten Zersetzbarkeit des Triäthylselenjodids aus der Existenz der erwähnten Salze des Triäthylselenhydroxyds die Vierwerthigkeit des *Selens* herleiten zu können.

F. Becker (1) beschreibt einige organische *Tellurverbindungen* (2). — *Saures weinsaures Telluroxyd* $[(C_4H_4O_6)_2Te, 2C_4H_6O_6]$ bildet sich beim Zusammenbringen von Weinsäure mit wasserhaltiger telluriger Säure. Nach Filtration der Lösung von der überschüssigen tellurigen Säure wird die erstere concentrirt und sodann der freiwilligen Verdunstung überlassen, wodurch das Salz in langen spiefsigen wasserhellen Krystallen anschiefst, welche an der Luft verwittern und bei 100° getrocknet obige Zusammensetzung zeigen. — *Triäthyltellurjodid* $[(C_2H_5)_3TeJ]$ erhält man durch Einwirkung von Telluräthyl (3) auf Jodäthyl mit einem kleinen Ueberschufs des letzteren mittelst Erwärmen auf 50° am Rückflufskühler. Es krystallisirt aus Wasser im Vacuum in hellgelben klinorhombischen Tafeln und Säulen, die in Alkohol wie in kaltem Wasser leicht, dagegen in Aether unlöslich sind. Diese schmelzen bei 90 bis 92° und erstarren bei 86°. Wird das Triäthyltellurjodid in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd digerirt, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der ein *Platindoppelsalz* von der Formel $[Te(C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$ gewonnen werden kann und welche nach der Platinbestimmung dieses das *Triäthyltellurhydroxyd* $[Te(C_2H_5)_3OH]$ darstellen dürfte, indessen beim Eindampfen für sich auf dem Wasserbade sich zersetzte. Das soeben erwähnte Platindoppelsalz läfst sich durch Vermischen von rohem Triäthyltellurchlorid in wässeriger Lösung mit Platinchlorid erhalten; es bildet einen orangerothen krystallinischen

(1) Ann. Chem. 180, 262. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 185. — (3) Wöhler und Mallet, Jahresber. f. 1851, 509.

Niederschlag, welcher in Alkohol und Aether nicht, in Wasser schwer löslich ist. Die Platinbestimmung desselben wurde der Art ausgeführt, dafs man die Substanz in einem gewogenen Porcellantiegel einige Zeit lang erwärmte, darauf mittelst des Gebläses stark glühte, aus dem Rückstande die tellurige Säure mit Salzsäure auszog, nochmals heftig glühte und endlich das rückständige Platin wog.

E. Frankland (1) beschreibt einige *organische Borverbindungen.* — *Diborsäureäthylpentäthylat* $\left(Bo\begin{matrix}C_2H_5\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}, Bo(OC_2H_5)_3\right)$ entsteht durch Einwirkung von einem Mol. Zinkäthyl auf 2 Mol. Borsäureäthyläther neben Aethylzinkäthylat nach der Gleichung : $2\,Bo(C_2H_5O)_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Bo\begin{matrix}C_2H_5\\(C_2H_5O)_2\end{matrix}, Bo(C_2H_5O)_3 + Zn\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5O\end{matrix}$. Der neue Körper besteht aus einer farblosen, bei 112° siedenden Flüssigkeit von schwachem ätherischem Geruch und süfslichem Geschmack. Durch Wasser wird er unter Bildung von *Monoäthylborsäure* $\left(Bo\begin{matrix}C_2H_5\\(OH)_2\end{matrix}\right)$ neben Borsäure und Alkohol zerlegt. — *Diäthylborsäureäthylat* $\left(Bo\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{matrix}\right)$ erhält man reichlich durch Kochen von Borsäureäthyläther mit einer der folgenden Gleichung um das Doppelte entsprechenden Menge Zinkäthyl : $Bo(C_2H_5O)_3 + 2\,Zn(C_2H_5)_2 = Bo\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\OC_2H_5\end{matrix} + 2\,Zn\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$. Das Product der Einwirkung wird in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt; die neue Verbindung zeigt darnach den Siedepunkt 102 bis 104°. Dieselbe stellt man übrigens vortheilhafter aus dem oben beschriebenen Diborsäureäthylpentäthylat dar mittelst Einwirkung von Zinkäthyl; sie siedet sodann bei 102 bis 103° und bildet eine farblose neutrale Flüssigkeit von ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, welche sich durch Einwirkung von trocknem Sauer-

(1) Lond. R. Soc. Proc **25**, 165.

stoffgas in *Monoäthylborsäurediäthylat* $Bo\langle^{(OC_2H_5)_2}_{C_2H_5}$ verwandelt. Wird das *Diäthylborsäureäthylat* mit Wasser in Berührung gebracht, so geht es unter Abspaltung von Alkohol in *Diäthylborsäure* $\left(Bo\langle^{(C_2H_5)_2}_{OH}\right)$ über, eine unbeständige Verbindung. Letztere absorbirt aus einem Strome trockner Luft, mit welcher sie in Berührung steht, Sauerstoff und scheidet dadurch bei niederer Temperatur (unter 8°) Krystalle aus von der Formel $Bo\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\\OH\end{matrix}$. Bei höherer Temperatur verflüssigen sich dieselben wieder und bilden sodann eine durchsichtige neutrale Flüssigkeit von beifsendem Geschmack, welche durch Wasser in Alkohol und die oben erwähnte Monoäthylborsäure zerlegt wird. — Im Anschlusse hieran erwähnt Frankland, dafs das *Boräthyl* sich einfacher als nach der gebräuchlichen Methode durch Einwirkung von Bortrichlorid auf Zinkäthyl darstellen lasse.

P. P. Bedson (1) beschreibt einige Verbindungen von *Aether mit metallischen Chloriden*. — *Vanadiumäthylchlorid* $[V(C_2H_5O)_2Cl_3]$ bildet sich durch Einwirkung von Aether auf Vanadiumoxychlorid. Zu dem Ende werden gleiche Theile Aether und Vanadiumoxychlorid 2 bis 3 Stunden lang in einem verschlossenen Gefäfse auf 60 bis 70° erhitzt und darnach die leichtere von den darin enthaltenden Flüssigkeitsschichten unter einem Drucke von 160 bis 200 mm destillirt, wodurch anfangs Aether, später der neue Körper in Form glänzender nadelförmiger Krystalle gewonnen wird, die unterhalb 20° schmelzen, durch Wasser langsam in Aether, Vanadiumpentoxyd und Salzsäure, und schon freiwillig, selbst im verschlossenen Rohr, zu einer braunen Flüssigkeit zersetzt werden. — *Titanchloridäther* $(TiCl_4, C_4H_{10}O)$ entsteht durch Einwirkung von Aether auf Titantetrachlorid zu gleichen Theilen unter Abkühlen. Es ist ein zwischen 42 und 45° schmelzender, bei 118 bis 120° siedender

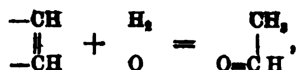
(1) Chem. Soc. J. 1876, 1, 309; Ann. Chem. 180, 235.

gelber krystallinischer Körper, der durch Wasser in Aether, Chlorwasserstoff und Titandioxyd zerlegt wird. Werden die Gewichtsmengen, in denen die Componenten zusammenkommen, entsprechend verändert, so läfst sich eine Verbindung der Formel $2 TiCl_4$, $3 C_4H_{10}O$ erhalten. — *Titantrichlorhydrin* $[TiCl_3(C_2H_5O)]$ (1) gewinnt man aus den Rückständen, welche bei der Darstellung der vorhergehenden Körper verbleiben, durch starkes Erhitzen derselben. Um es in gröfserer Menge zu bereiten, wird das Gemisch von Aether und Titanchlorid rasch in einem Oelbade erhitzt. Die reine Substanz schmilzt zwischen 76 und 78°, siedet zwischen 186 bis 188° und bildet eine krystallinische Masse.

Aldehyde der Fettreihe.

Dollfus (2) fand, dafs die bei der Bereitung von Bleizucker aus Bleiglätte und heifsen Essigspritdämpfen anfänglich entweichenden Wasserdämpfe *Aldehyd* enthalten und schlägt vor, denselben als Nebenproduct durch Condensation der Dämpfe zu gewinnen.

E. Erlenmeyer (3) sucht die von Ihm beobachtete Bildung von *Essigsäure* bei der Oxydation von *Salicylsäure* und *Metaoxybenzoësäure* dadurch zu erklären, dafs ein Theil der Gruppen -CH=CH- im Benzolkern durch Aufnahme von Wasserbestandtheilen zunächst in *Aldehyd* verwandelt wird:



der dann durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure übergeht. Auch *Metasulfozimmtsäure* und *Metasulfophenylpropionsäure* liefern bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch *Aldehyd* und Essigsäure.

(1) Jahresber. f. 1875, 462. — (2) Dingl. pol. J. 212, 92; vgl. Beilstein, Jahresber. f. 1874, 508. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 273.

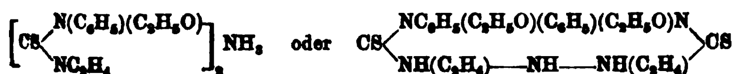
Vermischt man nach R. Schiff (1) eine alkoholische Lösung des zuerst von Wurtz (2), dann von Simpson (3) dargestellten Additionsproductes von *Aldehyd* und *Acetylchlorid* mit einer alkoholischen Lösung von essigs. Kali, so entsteht sofort ein Niederschlag von Chlorkalium und die Flüssigkeit enthält das von Geuther (4) beschriebene *Aethylidendiacetat*, dessen spec. Gewicht Schiff bei 12° = 1·061 findet. Diese Reaction bestätigt die Formel CH_3-$CHCl(O . C_2H_3O)$ für das in Rede stehende Additionsproduct.

R. Schiff (5) liefs *Senföle auf Aldehydammoniak* einwirken, um Anhaltspunkte zur Feststellung der NH_2-Gruppe in letzterem zu gewinnen. Die Reaction verlief jedoch wider Erwarten complicirt, wiewohl in allen Fällen in analoger Weise. *Aldehydammoniak* (2 Mol.) und *Phenylsenföl* (1 Mol.) werden, in nicht zu wenig absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, welcher mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus siedendem umkrystallisirt wird. Man erhält so weifse silberglänzende Nadeln von der Formel $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2$, welche bei 148° unter Zersetzung schmelzen. Die Bildung dieses Körpers ergiebt sich aus der Gleichung :



$$4\,C_3H_7NO + 2\,C_7H_5NS = C_{22}H_{31}N_5S_2O_2 + 2\,H_2O + NH_3,$$

welche eine Analogie mit derjenigen zeigt, die Nencki (6) für die Reaction zwischen Aldehydammoniak und Sulfoharnstoff aufstellt. Demgemäfs kann man die Verbindung auch als :



$$\left[CS\begin{matrix}\diagup N(C_6H_5)(C_2H_5O) \\ \diagdown NC_2H_4\end{matrix}\right]_2 NH_2 \quad \text{oder} \quad CS\begin{matrix}\diagup NC_6H_5(C_2H_5O)(C_6H_5)(C_2H_5O)N \diagdown \\ \diagdown NH(C_2H_4) — NH — NH(C_2H_4) \diagup\end{matrix}CS$$

auffassen. Die Substanz ist in der Kälte nur in Chloroform gut löslich, in der Wärme löst sie sich auch in Alkohol reichlich, ziemlich in Wasser, wenig in Schwefelkohlenstoff, fast nicht

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 304; Gazz. chim. ital. 1876, 150. — (2) Jahresber. f. 1857, 345. — (3) Jahresber. f. 1858, 293. — (4) Daselbst, 292. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 565; Gazz. chim. ital. 1876, 244. — (6) Jahresber. f. 1874, 505.

in Aether und Benzol. Sie besitzt einen intensiv bitteren Geschmack. Von verdünnten Säuren wird sie in der Kälte nicht angegriffen, beim Erwärmen entwickelt sich Aldehyd. Leitet man Salzsäuregas in die kalt gehaltene Lösung in Chloroform, so fällt eine Salzsäureverbindung als weiße Gallerte aus. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird Aldehyd, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Salmiak und Anilin erhalten. Trägt man die Verbindung in erwärmtes *Essigsäureanhydrid* ein, so löst sie sich unter dunkelrother Färbung und Entwickelung von Aldehyd. Beim Erkalten krystallisirt *Acetylphenylthiosinnamin* $C_9H_{10}N_2OS = CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NH(C_2H_3O)\end{matrix}$ aus, welches durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol in perlmutterartigen, prachtvoll irisirenden Blättchen erhalten wird. Sie schmelzen bei 173°, lösen sich leicht in Eisessig, Aether und Chloroform, weniger in Alkohol und fast nicht in Wasser. — Aus *Allylsenföl* und *Aldehydammoniak* erhält man genau auf dieselbe Art die Verbindung $C_{16}H_{31}N_5S_2O_2$. Sie bildet weiße Nadeln, die bei 107 bis 108° ohne Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser lösen. Sie ist im Allgemeinen unbeständiger als die Phenylverbindung und entwickelt schon beim Kochen mit verdünntem Alkohol, noch schneller mit Alkalien und Säuren, Aldehyd und Ammoniak. Doch giebt sie ebenfalls ein salzs. Salz in weißen mikroskopischen Nadeln. Bei dem Versuch, eine größere Menge aus heißem Wasser umzukrystallisiren, zersetzte sich die Verbindung in Thiosinnamin, Aldehyd und Ammoniak. — Die in analoger Weise erhaltene Verbindung von *Aldehydammoniak* und *Aethylsenföl* $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$ zeichnet sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit aus. Sie bildet silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 118 bis 119°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heißem Wasser, weniger in kaltem.

H. Klinger (1) hat die Untersuchung der noch wenig

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1893.

bekannten *geschwefelten Aldehyde* (*Thialdehyde*) aufgenommen. Das Oel, welches sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Aldehydlösung abscheidet, ist nicht, wie Pinner (1) angiebt, eine Verbindung $C_2H_4S + C_2H_4O$, sondern der Thialdehyd $(CH_3CHS)_n$, dem vielleicht geringe Spuren eines Oxymercaptans $CH_3CH{SH \atop OH}$ beigemengt sind. Hiermit befindet sich auch die Dampfdichtebestimmung von Pinner in Uebereinstimmung (nicht aber mit dessen Annahme). Säuren führen ihn in den bekannten *Trithiacetaldehyd* $C_6H_{12}S_3$ über. Dieser selbst wird durch Behandlung mit Säurechloriden (ebenso bei längerem Erhitzen mit Eisessig) in eine neue polymere Modification verwandelt, welche aus Eisessig in zolllangen, glänzendweifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 125 bis 126° krystallisirt. Bei 145 bis 150° siedet die neue Verbindung fast unzersetzt. Sie löst sich leicht in Aether und in heifsem Benzol, Alkohol, Chloroform, Eisessig, viel schwieriger in den kalten Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Sie giebt mit Silbernitrat zwei Verbindungen $C_6H_{12}S_3$, $AgNO_3$ (compacte farblose Nadeln) und $C_6H_{12}S_3$, $3\,AgNO_3$ (feine perlmutterglänzende Blättchen), welche sich in kochendem Alkohol wenig lösen und beim Erhitzen verpuffen.

J. Curie und A. Millet (2) beschreiben als neu die schon von V. Meyer (3) dargestellte Verbindung von *Chloral und Acetylchlorid*. Sie finden den Siedepunkt bei 186 bis 188°. Wasser zersetzt die Verbindung selbst bei 200° nicht merklich. Auf gepulvertes Kalihydrat wirkt sie heftig unter Bildung von Chloroform, Chlorkalium und essigs. Kali. Ueber Schwefelsäure destillirt giebt sie Chloral, über geschmolzenes essigs. Natron Chlornatrium und Chloral. Zink und Essigsäure entziehen der Verbindung 2 Atome Chlor und verwandeln sie in den Körper $C_4H_6Cl_2O_2$, welcher ohne Zersetzung bei 146 bis 148° siedet und sich wie eine Verbindung von Monochloraldehyd und Ace-

(1) Jahresber. f. 1871, 506. — (2) Compt. rend. 82, 745; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1611 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1870, 612.

tylchlorid verhält. Auch die ursprüngliche Verbindung fassen Curie und Millet als eine molekulare auf.

Setzt man nach A. Michael (1) zu einer kalten Lösung von 1 Thl. *Chloralhydrat* in 3 bis 4 Thl. Wasser eine zur vollständigen Umsetzung nicht genügende Menge frisch bereiteter *Kaliumsulfhydratlösung*, erwärmt nach dem Eintreten der mit Schwefelabscheidung verbundenen Reaction gelinde, filtrirt und überläfst die Flüssigkeit einige Zeit sich selbst, so scheidet sich eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_4H_7Cl_3SO_2$ ab. Dieselbe stellt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol schön ausgebildete durchsichtige und farblose Rhomboëder dar. Sie schmilzt ohne Zersetzung bei 96 bis 97° (uncorr.), besitzt einen eigenthümlichen, an Mercaptan erinnernden Geruch und ist leicht löslich in Alkohol. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung, durch Ammoniak zerfällt sie unter Abscheidung eines amorphen, flockigen Niederschlages. Michael giebt der Verbindung die aufgelöste Formel $\begin{matrix} CCl_3\text{-}CH\,.\,OH \\ CH_3\text{-}CH\,.\,OH \end{matrix}\!\!>\!S$, konnte aber durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein Gemisch von Chloral und Aldehyd kein festes Product erhalten.

O. Krey (2) fand bei der Darstellung *gechlorter Acetale*, dafs bei der Behandlung von 50 oder 75 procentigem Alkohol mit Chlor auch bei verschiedenen Bedingungen der Temperatur und Belichtung immer Mono-, Di- und Trichloracetal neben einander entstehen. Die gröfste Ausbeute erhält man, wenn man den Alkohol vorher oxydirt (2 Thl. absoluter Alkohol und 2 Thl. Wasser werden mit 3 Thl. Schwefelsäure und 3 Thl. Braunstein behandelt und $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt) und dann unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlichte Chlor einleitet bis zur beginnenden Trübung (3). Man fügt dann die 3- bis 4fache

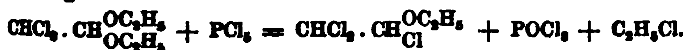
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1267. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 84. — (3) Die Steigerung der Temperatur bei der Einwirkung von Chlor auf oxydirten Alkohol ist bei Weitem nicht so beträchtlich, wie die beim Operiren mit 50- oder 75 procentigem Alkohol beobachtete (46°); ein Zeichen, dafs dieselbe lediglich durch die anfäng-

Menge Wasser hinzu, wäscht das abgeschiedene Oel wiederholt mit Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und unterwirft es der fractionirten Destillation. Das Hauptproduct (Siedep. 178 bis 181°) ist *Dichloracetal*, daneben entstehen Essigäther, Aethylenchlorid, gechlorte Aethylchloride, Monochloracetal und Trichloracetal. Bezüglich des Mono- und Dichloracetals fand Krey die Angaben von Lieben (1) bestätigt; bezüglich des *Trichloracetals*, welches man am besten aus dem über 185° übergehenden Product mit Aether auszieht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, berichtigt Er die Angaben Paternò's (2) dahin, daſs dasselbe groſse, weiſse, unter dem Mikroskop monokline Structur zeigende Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 83° (uncorr.) bildet. Das Dichloracetal führte Krey in *Dichloraldehyd* über, theils durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach Paternò (3), theils durch Erhitzen mit dem 1½ fachen Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 auf 150° :



$$CHCl_2.CH{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2HCl = CHCl_2COH + 2C_2H_5Cl + H_2O.$$

Der Dichloraldehyd besaſs alle von Paternò angeführten Eigenschaften, war jedoch dickflüssig und verwandelte sich in zugeschmolzenen Röhren in eine weiſse krystallinische Masse, aus welcher er durch Erhitzen regenerirt wurde (4). Phosphorchlorid wirkt in der Kälte auf Dichloracetal nicht ein; beim Erwärmen tritt lebhafte Reaction unter Entweichen von Aethylchlorid ein, doch wird auch bei Gegenwart von überschüssigem Phosphorchlorid nur *eine* Aethoxylgruppe durch Chlor ersetzt nach der Gleichung :



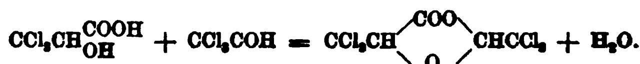
$$CHCl_2.CH{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + PCl_5 = CHCl_2.CH{}^{OC_2H_5}_{Cl} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Das entstandene Product wird nach dem Auskrystallisiren des überschüssigen Phosphorchlorids schnell mit Wasser versetzt,

liche Oxydation zu Acetal (resp. Aldehyd) bewirkt wird. Krey erwähnt der auffälligen chromgrünen Färbung der Flüssigkeiten bei diesen Versuchen. — (1) Jahresber. f. 1857, 436. — (2) Jahresber. f. 1868, 481. — (3) Daselbst, 480. — (4) Vgl. die Angaben von Jacobsen (Jahresber. f. 1875, 464), welche Krey nicht erwähnt. *S.*

sofort Aether zugegeben, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und abdestillirt. Die obige Verbindung wird so als farbloses, ähnlich wie Chlorkohlenoxyd riechendes Oel erhalten, das bei 167 bis 168° siedet.

O. Wallach und Th. Heymer (1) bestätigten des Ersteren (2) Auffassung des *Chloralid* als Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenäther durch *Synthese* desselben aus Trichlormilchsäure und wasserfreiem Chloral. Die Reaction erfolgt bei mehrstündigem Erhitzen der beiden Substanzen in zugeschmolzenen Röhren auf 150 bis 160° und verläuft nach der Gleichung:



$$CCl_3CH\begin{smallmatrix}COOH\\OH\end{smallmatrix} + CCl_3COH = CCl_3CH\langle\begin{smallmatrix}COO\\O\end{smallmatrix}\rangle CHCCl_3 + H_2O.$$

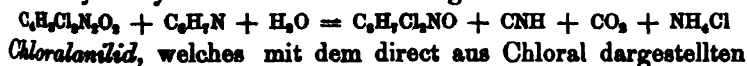
Unter denselben Bedingungen erhält man aus syrupförmiger Milchsäure und Chloral *Milchsäuretrichloräthylidenäther* $CH_3CH\langle\begin{smallmatrix}COO\\O\end{smallmatrix}\rangle CHCCl_3$. Derselbe geht bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasserdampf als ein eigenthümlich riechendes, in Wasser kaum lösliches Oel über und erstarrt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium zu schönen Krystallen. Dieselben schmelzen bei 45°, sieden ohne Zersetzung bei 222 bis 224° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Auf analoge Art stellten Wallach und Hansen (3) die nachstehenden Verbindungen dar. Das *Chloralid der Mandelsäure* $C_6H_5CH\langle\begin{smallmatrix}O\\COO\end{smallmatrix}\rangle CHCCl_3$ bildet kleine weifse Krystalle, welche bei 59° schmelzen und zwischen 305 und 310° unter theilweiser Zersetzung sieden. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus welchen es sich gewöhnlich als ein Oel abscheidet. Das *Chloralid der Weinsäure* $CCl_3CH\langle\begin{smallmatrix}O\\HC\\COO\end{smallmatrix}—\begin{smallmatrix}O\\CH\\COO\end{smallmatrix}\rangle CHCCl_3$ krystallisirt in kleinen Nadeln vom Schmelzp. 122 bis 124° und ist nicht unzersetzt destillirbar.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 545. — (2) Jahresber. f. 1875, 476. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1214.

Es ist in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol und Aether löslich. Das *Chloralid der Aepfelsäure* $CCl_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle HC\text{-}CH_2\text{-}COOH$ ist seiner Zusammensetzung gemäfs eine einbasische Säure und verhält sich auch so. Es bildet schöne Krystalle vom Schmelzp. 137 bis 138°, löst sich sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in zarten Nadeln.

J. Reincke (1) hat auf gleiche Art aus Tribrommilchsäure und Bromal das *Bromalid* $CBr_3CH\langle{}^{O}_{COO}\rangle CHCBr_3$ gewonnen, welches auch durch Erhitzen von Bromal mit rauchender Schwefelsäure dargestellt werden kann. Das Bromalid der gewöhnlichen Milchsäure $C_5H_5Br_3O_3$, von Ihm *Lactidbromal* genannt, hat E. Klimenko (2) durch Einwirkung von Bromal auf Milchsäure bei Wasserbadtemperatur erhalten und als identisch mit dem von Ihm (3) durch Einwirkung von Brom auf Milchsäure erhaltenen Körper von gleicher Zusammensetzuug erkannt.

C. O. Cech (4) berichtete Weiteres über die von Ihm (5) aus Chloralhydrat durch gleichzeitige Einwirkung von Kaliumcyanid und Kaliumcyanat dargestellte Verbindung $C_4H_3Cl_3N_2O_2$, welche Er jetzt *Chloralcyanidcyanat* nennt. Sie zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Blausäure, Salzsäure, Kohlensäure und Ameisensäure, beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr in Blausäure und Salmiak. Für sich auf letztere Art erwärmt, sublimirt sie bei 100° theilweise unzersetzt und verkohlt noch nicht bei 120°. Durch mehrtägiges Erwärmen mit Salzsäure auf 60° wurde aufser Salmiak nur eine kleine Menge einer Substanz vom Schmelzpunkt (108 bis 110°) der Trichlormilchsäure von Bischoff und Pinner (6) erhalten. Mit Anilin liefert das Chloralcyanidcyanat nach der Gleichung :



$$C_4H_3Cl_3N_2O_2 + C_6H_7N + H_2O = C_8H_7Cl_2NO + CNH + CO_2 + NH_4Cl$$

Chloralanilid, welches mit dem direct aus Chloral dargestellten

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1215. — (2) Daselbst, 967. — (3) Dieser Bericht: Säuren. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1258; Compt. rend. 82, 969; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 267. — (5) Jahresber. f. 1875, 472. — (6) Jahresber. f. 1872, 504.

Anilide (1) identisch ist. Cech beobachtete auch die von Wallach (2) aus Chloralhydrat und Kaliumcyanat erhaltene Verbindung $C_4H_2Cl_3N_2O_2$ und beschreibt sie als kleine gelbe Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether unlöslich sind, aus heifsem Wasser krystallisiren, in Natronlauge sich lösen und aus dieser Lösung durch Schwefelsäure wieder unverändert in weifsen Flocken abgeschieden werden. Sie entsteht nach Ihm immer, wenn das Kaliumcyanidcyanat einige Zeit mit der überschüssigen Cyankaliumlösung (3) in Berührung bleibt, unter Blausäureentwicklung nach der Gleichung :



$$C_4H_2Cl_3N_2O_2 + CNK = C_4H_2Cl_2N_2O_2 + KCl + CNH.$$

Erhitzt man diesen Körper mit Salzsäure, so verwandelt er sich unter heftigem Aufschäumen in atlasglänzende Krystallblättchen von der Formel $C_4H_3Cl_2NO_4$, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit nur Salmiak enthält :



$$C_4H_2Cl_2N_2O_2 + HCl + 2\,H_2O = C_4H_3Cl_2NO_4 + NH_4Cl.$$

Die Blättchen schmelzen bei 154°, sublimiren theilweise unzersetzt in rhombischen Tafeln, verkohlen und verflüchtigen sich bei stärkerer Hitze unter Salzsäureentwicklung. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und Säuren, aus welchen letzteren sie unverändert krystallisiren.

Vermischt man nach C. O. Cech (4) eine gesättigte wässerige Lösung von *Chloralhydrat* mit einer sehr geringen Menge concentrirter *Cyankaliumlösung*, so beginnen erst nach längerem Stehen Krystallflitter sich auszuscheiden. Setzt man nunmehr Wasser im Ueberschufs hinzu, so wird ein voluminöser weifser Niederschlag ausgefällt, welcher aus mikroskopischen Nadeln besteht. Nach seiner Formel $C_7H_4Cl_9NO_3$ und der durch die Gleichung :



$$3\,C_2HCl_3O + HCN = C_7H_4Cl_9NO_3$$

ausgedrückten Bildungsweise kommt diesem Körper der Name *Trichloralcyanid* zu. Derselbe löst sich nicht in Wasser (5),

(1) Cech, dieser Bericht : Amide. — (2) Jahresber. f. 1875, 472. — (3) In Wallach's Versuchen war jedoch Cyankalium gar nicht im Spiele. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1020; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, Juliheft. — (5) Ist aber trotzdem „ungemein hygroskopisch“.

aber in Alkohol, Benzol und sehr leicht in Aether. Aus den beiden letzteren Medien krystallisirt er in weifsen, bei 123° schmelzenden Prismen, aus der alkoholischen Lösung scheidet er sich in öligen Warzen (? *S.*) ab. Schon wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes sublimirt die Verbindung theilweise unzersetzt, bei der trockenen Destillation liefert sie unter Hinterlassung von viel Kohle ein Sublimat von *Chloralid*. Von Wasser wird sie selbst bei längerem Kochen nicht verändert, von Alkohol schon bei gelindem Erwärmen zersetzt. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein, beim Kochen entsteht Chloral. Beim Erhitzen mit Natronkalk wird Ammoniak entwickelt neben Dämpfen, deren Geruch an den des Propanäthyls (? *S.*) erinnert. Mit Anilin resp. Anilin und Cyankalium erwärmt liefert das Trichloralcyanid unter Blausäureentwicklung dieselben Producte wie Chloralhydrat (1). Cech ist der Ansicht, dafs der von Wallach (2) erhaltene Körper $C_7H_5Cl_3NO_2$ mit dem obigen identisch sei.

A. Taubert (3) hat das Verhalten des *salzs. Acroleïns* (4) gegen verschiedene Agentien untersucht. Erwärmt man über Schwefelsäure getrocknetes salzs. Acroleïn mit etwas mehr Natriumäthylat (aus 1 Thl. Natrium und 9 Thl. absolutem Alkohol im Wasserstoffstrome dargestellt), als nach der Gleichung:

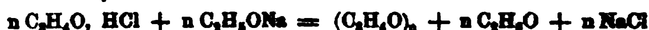


$$C_3H_4O, HCl + C_2H_5ONa = C_3H_4O, HOC_2H_5 + NaCl$$

erforderlich ist, auf dem Wasserbade, so tritt Verflüssigung und unter lebhaftem Schäumen und Sieden Ausscheidung von Chlornatrium ein. Wird nach 4- bis 5stündigem Kochen am Rückflufskühler der frei gewordene Alkohol abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit mit ziemlich viel Wasser versetzt, so scheidet

(1) Cech, dieser Bericht : Amide. — (2) Jahresber. f. 1878, 468. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 1. — (4) Dasselbe (durch Einleiten von Salzsäuregas in gut gekühltes Acroleïn bereitet) mufs, um weifs und haltbar zu bleiben, gut mit Wasser ausgewaschen und unter zeitweilig erneuertem Wasser aufbewahrt werden. Vgl. auch weiter unten.

sich ein sehr dickflüssiger dunkelgefärbter Körper aus, während die darüber stehende Flüssigkeit sich in zwei Schichten, eine wässerige und eine ölige trennt. Die *ölige Flüssigkeit* läfst sich durch Destillation mit Wasserdampf in drei Antheile zerlegen, nämlich in 1. einen festen Körper, welcher sich zuerst mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und als das von Geuther und Cartmell (1) beschriebene *Metacroleïn* erkannt wurde, dessen Entstehung durch die Gleichung :



$$n\,C_3H_4O,\ HCl + n\,C_2H_5ONa = (C_3H_4O)_n + n\,C_2H_6O + n\,NaCl$$

veranschaulicht werden kann; 2. eine später überdestillirende Flüssigkeit, welche nach einem umständlichen, auszüglich nicht wiederzugebenden Rectificationsverfahren annähernd der Formel des erwarteten Products $C_5H_{10}O_2 = CH_2\text{-}CH(OC_2H_5)\text{-}COH$ entsprach, und 3. eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Flüssigkeit von der empirischen Formel $C_5H_8O_2$ (2), welche bei der Destillation für sich in Acroleïn und den obigen Körper $C_5H_{10}O_2$ zerfällt, der auf diese Art ganz rein erhalten wird. Das *Alkoholacroleïn* $C_5H_{10}O_2$ ist eine farblose, nicht sehr dünnflüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem, aromatischem Geruch und brennendem, zugleich etwas bitterem Geschmack. Es ist leicht entzündlich und brennt mit schwach blauer, nicht leuchtender Flamme. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Spec. Gew. bei 4° 0·936. Bei 130° siedet es, jedoch nicht ohne Zersetzung. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz [das *Alkoholmetacroleïn* nach Geuther (2)] ist ein sehr dickflüssiges, hellgelbes bis rothbraunes Oel von schwachem Geruch, sehr bitterem Geschmack und neutraler Reaction. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, nicht in Wasser und Natronlauge. Mit letzteren beiden läfst es sich ohne Veränderung kochen. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein, concentrirte lösen es unter Zersetzungserscheinungen. Die oben erwähnte *wässerige*

(1) Jahresber. f. 1859, 334. — (2) A. Geuther (a. a. O. S. 24) bemerkt hierzu, dafs dieser Körper gemäfs seiner Zersetzung wahrscheinlich als Alkoholmetacroleïn $C_{11}H_{18}O_4 = 2\,C_3H_4O + C_3H_4O\,.\,HOC_2H_5$ anzusehen sei.

Flüssigkeitsschicht gab beim Ansäuern mit Salzsäure einen dunkelgelben flockigen Niederschlag von harzartiger Natur, welcher seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach mit der *Hexacroleïsäure* von Claus (1) $C_{18}H_{24}O_6$ übereinstimmte; das Filtrat enthält noch eine andere Säure, welche (nach abermaligem Neutralisiren mit kohlens. Natron und Eindampfen) in Form ihres Natriumsalzes $C_9H_{13}NaO_4$ von dem begleitenden Chlornatrium vermittelst absoluten Alkohols getrennt wurde. Dieses Natriumsalz stellt eine braune, amorphe, sehr hygroskopische Masse dar, welche sich leicht in Wasser, verhältnifsmäfsig schwer in Alkohol löst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich eine ölförmige, nur schwach riechende, mit Wasserdämpfen nicht flüssige Säure ab. — Das dicke dunkele Oel, welches sich sogleich beim Versetzen des aus salzs. Acroleïn und Natriumäthylat entstandenen Productes mit Wasser abscheidet, ist in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol und Alkalien löslich. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser milchig, aus der alkalischen durch Säuren als gelbe flockige Masse ausgeschieden. Beim Erhitzen entwickelt es Acroleïn. — Salzs. Acroleïn und alkoholfreies (bei 190° getrocknetes) Natriumäthylat wirken beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Röhre auf etwa 100° im Wesentlichen unter Bildung derselben Producte auf einander ein. Von *Phosphoroxychlorid* wird salzs. Acroleïn in der Kälte und von Phosphorchlorür auch in der Wärme ohne Veränderung gelöst; das auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällte Präparat zeichnet sich durch besondere Reinheit und Beständigkeit aus, es zeigt selbst bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure keine Spur von Zersetzung. Beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid tritt dagegen Zerfall unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein. Von Alkohol wird salzs. Acroleïn oberhalb 100° unter Bildung zweier, noch nicht näher untersuchter Körper angegriffen. Concentrirte wässerige Kalilauge wirkt bei 130° noch nicht auf salzs. Acroleïn ein, bei

(1) Jahresber. f. 1862, 246.

140° scheiden sich Spuren eines harzartigen Körpers aus. Beim Erhitzen von salzs. Acroleïn mit essigs. Kali und Aether tritt erst bei 180° Einwirkung ein.

A. Renard (1) erhielt durch Einwirkung von *elektrolytischem Sauerstoff* auf in verdünnter Schwefelsäure vertheiltes *Glycerin, Glycerinaldehyd* (1/2 g auf 100 cbcm) (2) neben 3 Proc. Kohlensäure und 33 Proc. Kohlenoxyd. Den Aldehyd scheidet man aus der Rohmasse durch Neutralisation mittelst kohlens. Kalk's (welcher Ameisensäure, Essigsäure und Glycerinsäure aufnimmt) und Destillation ab. Nach dem Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure und Trocknen stellt derselbe eine weiße amorphe Masse dar von der Formel $4 C_3H_6O_3 + H_2O$, welche in Wasser wenig, in Alkohol sowie Aether fast nicht löslich ist, bei 71 bis 72° schmilzt und bei 130 bis 135° siedet und sublimirt. Der Aldehyd reducirt Silberlösung, giebt mit oxydirenden Mitteln (Chromsäure, Salpetersäure, übermangans. Kali, Silberoxyd) Ameisensäure oder Essigsäure, der Elektrolyse unterworfen Ameisensäure und ein Gemisch von Kohlensäure und Kohlenoxyd, und mit Natriumamalgam und Wasser wahrscheinlich Glycerin. Schwefelwasserstoff wirkt auf die 60 bis 80° warme Lösung unter Bildung eines *Glycerinsulfaldehyds* $2(C_3H_6S_2O) + H_2O$ ein, welches letztere ein wachsähnliches Aussehen hat, bei 80 bis 82° schmilzt, bei 180 bis 185° siedet und wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sowie nicht löslich in Alkohol oder Aether ist. Behandelt man die Lösung des Glycerinaldehyds mit *Ammoniak*, so erhält man durch Verdampfen des Gemisches und mehrfaches Umkrystallisiren des trockenen Rückstandes *Krystalle* von der Formel $C_3H_6N_2$, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht und in Aether nicht löslich sind. Die neue Verbindung sublimirt ohne vorher zu schmelzen bei 120 bis 130°, durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff behandelt regenerirt sie den Aldehyd und wird durch Kochen mit einer Lösung von Soda nicht angegriffen. — Als

(1) Compt. rend. 82, 562. — (2) Jahresber. f. 1875, 270.

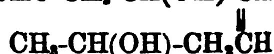
Nebenproduct bei der Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff auf Glycerin beobachtete Renard noch die Entstehung eines *glycoseartigen* Körpers, welcher mittelst ammoniakalischen Bleiacetat's von den übrigen vorhandenen Körpern getrennt wird. Dieser liefert durch Salpetersäure oxydirt *Oxalsäure*, reducirt Silberlösung und giebt in alkoholischer Lösung durch Baryt gefällt, einen Niederschlag der Formel $4(C_6H_{12}O_6)$, $3(BaO) + 4H_2O$.

Nach Ch. Gundelach (1) entsteht *Isotolylaldehyd* (2) $\left(C_6H_4{<}{CH_3 \atop COH}\right)$ leicht aus dem rohen *Isotolylchlorid* (3) (Siedep. 190 bis 200°), wenn man 2 Thl. desselben 1 Thl. Bleinitrat und 14 Thl. Wasser hinzufügt und das erhaltene Gemisch im Oelbade am aufsteigenden Kühler vierundzwanzig Stunden lang erwärmt. Nach vollendeter Reaction kann der rohe Aldehyd durch Destillation mittelst Wasserdampf aus der Rohmasse abgeschieden und aus dem Destillat durch Hinzufügung von Kochsalz gewonnen werden. Durch zweifach schwefligs. Natron, Zersetzen der entstandenen Verbindung mittelst kohlens. Natrons, Destillation mit Wasserdampf, Trennung vom Wasser durch Kochsalz, Trocknen und Rectificiren gereinigt, bildet der Aldehyd eine bei 199° (nicht corr.) siedende farblose nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sowie Aether ist und das spec. Gew. 1·037 bei 0°, 1·024 bei 22° besitzt. Er zeigt das gewöhnliche Verhalten der Aldehyde gegen zweifach schwefligs. Alkalien und Silbersalze, oxydirt sich an der Luft zu *Isotoluylsäure* und mittelst Salpetersäure zu *Isophtalsäure*.

Ad. Wurtz (4) machte weitere Mittheilungen über das *Aldol* (5). Die Krystalle, welche sich aus reinem Aldol bei längerer Aufbewahrung abscheiden, besitzen nach dem Abwaschen mit

(1) Compt. rend. **82**, 1445; Bull. soc. chim. [2] **26**, 44. — (2) Grimaux und Lauth, Jahresber. f. 1867, 692. — (3) Dieser Bericht S. 390. — (4) Compt. rend. **82**, 255, 1259; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 736 (Corresp.); 1875, 1196 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1873, 473.

Aether dieselbe Zusammensetzung wie das Aldol und stellen daher eine polymere Modification, das *Paraldol*, dar. Dasselbe schmilzt zwischen 80 und 90° und destillirt im Vacuum zwischen 90 und 100°; das Destillat erstarrt alsbald krystallinisch. Das Paraldol löst sich in Wasser leicht; die wässerige Lösung giebt beim Schütteln mit Aether nur wenig an diesen ab. In Alkohol ist das Paraldol ebenfalls sehr reichlich löslich (1 Thl. bei 25° in 3·8 Thl. Alkohol von 99 Proc.). Die alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten schöne Krystalle des triklinen Systems. Dieselben besitzen nach einer Bestimmung von Friedel nur die drei Flächen p m t mit den approximativen Winkeln mt = 99°45′, pt = 88°25′, mp = 100°50′ und sind leicht spaltbar parallel m und t; Platten nach t zeigen im Polarisationsmikroskop ein excentrisches Ringsystem, Platten nach m zeigen keine Ringe. In Aether ist das Paraldol schwer löslich (1 Thl. bei 23° in 20 Thl. Aether). Die ätherische Lösung giebt ebenfalls Krystalle; die Mutterlauge hinterläfst beim Verdunsten einen Rückstand, welcher bei der Destillation im Vacuum ein Destillat von Aldol und einen sehr dicken Rückstand liefert. Ebenso verhält sich die ursprüngliche Mutterlauge des Paraldols. Das Paraldol reducirt energisch Silberoxyd. — Wurtz hat ferner unter dem Namen *Dialdan* die Substanz genauer beschrieben, welche sich bei längerem Stehen des Aldehyds mit Salzsäure bildet und welche Er (1) früher als Anhydrid des Aldols $(C_4H_7O)_2O$, jetzt aber als CHO-CH_2-CH(OH)-CH



CH_3-CH(OH)-CH_2CH

auffafst, weil durch Oxydation daraus eine einbasische Säure, die *Dialdansäure* (2) entsteht. Wird die längere Zeit gestandene Aldolmischung mit Soda neutralisirt, so scheidet sich zuerst ein schwarzes Oel aus, welches bei Seite gestellt nach längerer Ruhe bisweilen Krystalle absetzt, dann eine bräunlichgelbe halbfeste Substanz, welche abgeprefst und wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so das Dialdan in kleinen

(1) Jahresber. f. 1872, 450. — (2) Dieser Bericht: Säuren.

Blättchen oder krystallinischen Körnern, wenig löslich in kaltem Wasser (100 Thl. lösen bei 12° nur 0·692 Thl.) ziemlich leicht in kochendem. Letztere Lösung zeigt die Erscheinung der Uebersättigung. In kochendem Alkohol ist es sehr löslich, viel weniger in Aether (100 Thl. lösen bei 22° nur 0·87 Thl.). Das Dialdan schmilzt bei sehr langsamem Erwärmen bei 139 bis 140° und bleibt, einmal geschmolzen, lange flüssig. Es kann im Vacuum destillirt werden; das Destillat bleibt flüssig, erstarrt jedoch, einige Zeit bei 100° erhalten, zu einer Krystallmasse. Durch Natriumamalgam wird das Dialdan bei 0° und in stets schwach saurer erhaltener Lösung in eine sehr zähe farblose Substanz verwandelt, welche sich in Wasser und Alkohol löst und bei 3 cm Druck zwischen 185 und 195° destillirt.

O. Liebreich (1) machte eine Mittheilung über die physiologische Wirkung des *Butylchlorals*.

Aromatische Aldehyde.

K. Reimer (2) hat eine neue *Bildungsweise aromatischer Aldehyde* aufgefunden, welche auf der gleichzeitigen Einwirkung von Chloroform und Alkalihydrat, also von nascirender Ameisensäure auf Phenole beruht. So entsteht aus Phenol *Salicylaldehyd* :



$$C_6H_5ONa + 3 NaHO + CHCl_3 = C_7H_5O_2Na + 3 NaCl + 2 H_2O,$$

aus Guajacol *Vanillin*. Die genauere Untersuchung dieser Reaction durch K. Reimer und F. Tiemann (3) hat dann gezeigt, dafs bei derselben in der Regel zwei isomere Producte entstehen, von denen das eine die Gruppe COH in der Ortho-, das andere in der Parastellung zum Phenolhydroxyl enthält. Die Natur des angewendeten Alkalis ist hierbei, abweichend von

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 666 aus Deutsche medicin. Wochenschr. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 423. — (3) Daselbst, 824 und 1768.

den bei der Synthese der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure durch Kolbe (1) gemachten Erfahrungen, ohne Einfluſs auf die Natur der entstehenden Verbindung, und auch das relative Verhältniſs der beiden Isomeren scheint weit mehr von den Temperatur- und Concentrationsverhältnissen abzuhängen. Aus dem gewöhnlichen Phenol entsteht so neben Salicylaldehyd der von Bücking (2) zuerst aus Anisaldehyd dargestellte *Paraoxybenzaldehyd.* Das specielle Verfahren ist folgendes. Man läſst 15 Thl. Chloroform allmählich und unter fortwährendem Schütteln in eine auf 50 bis 60° erwärmte Lösung von 10 Thl. Phenol und 20 Thl. Natronhydrat in 30 bis 35 Thl. Wasser (3) flieſsen, welche sich in einem mit Rückfluſskühler versehenen Kolben befindet. Es findet sofort Einwirkung statt. Die anfangs schwach gelbe Flüssigkeit färbt sich vorübergehend blau- oder rothviolett und zuletzt tiefroth. Man führt die Einwirkung durch halbstündiges Kochen zu Ende, destillirt geringe Mengen unzersetzten Chloroforms ab, säuert dann stark an und treibt durch Wasserdampf die gebildete salicylige Säure nebst unverändertem Phenol über. Sie werden durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natriumhydrosulfit von einander getrennt. Der Rückstand im Kolben besteht aus einer schwach gelbrothen Flüssigkeit und einem dunkelrothen spröden Harz. Man filtrirt noch heiſs durch ein genäſstes Filter und gewinnt aus dem Filtrat den darin enthaltenen Paraoxybenzaldehyd durch Ausschüt-

(1) Jahresber. f. 1874, 687. — (2) Dieser Bericht S. 489. — (3) H. Kolbe (J. pr. Chem. [2] 14, 329) erhielt nach dieser Vorschrift eine schlechte Ausbeute; nachdem die Hälfte des Chloroforms eingetragen ist, wird die Masse (wegen zu starker Concentration) breiig und von da an bleibt das Chloroform fast ohne Wirkung. Eine viel bessere Ausbeute erzielte Er, als Er nach dem Eintragen alles Chloroforms noch so viel Wasser hinzufügte, daſs nach halbstündigem Erhitzen auf 60° eine klare rothbraune Flüssigkeit resultirte und diese dann noch gegen zwei Stunden am Rückfluſskühler kochte. An Stelle des Chloroforms läſst sich auch Chloralhydrat anwenden, welches beim Erhitzen mit Kalilauge *zwei* Mol. Ameisensäure liefert. Nach zweistündigem Erhitzen auf 60 bis 70°, zuletzt auf 100°, ist alles frei werdende Chloroform verbraucht.

teln mit Aether; er schmilzt in völlig reinem Zustande bei 115 bis 116°. Das rothe Harz ist höchst wahrscheinlich *Rosolsäure* (1), welche aus der salicyligen Säure und Phenol nach der Gleichung :



$$2\,C_7H_6O_2 + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + 2\,H_2O$$

entstehen könnte (2). Auch der Bildung der Rosolsäure aus Phenol, Schwefelsäure und Oxalsäure (3) oder statt letzterer Ameisensäure (4) geht wahrscheinlich die Bildung von Salicylaldehyd voraus. — Unter Mitwirkung noch mehrerer Fachgenossen wurde durch die gleiche Reaction aus Brenzcatechin *Protocatechualdehyd*, aus Resorcin ein bei 134 bis 135° schmelzender Aldehyd, aus Guajacol neben *Vanillin* ein isomerer flüchtigerer Aldehyd gewonnen. Ueber die Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf Oxysäuren s. diese letzteren.

E. Lippmann und J. Hawliczek (5) bestätigten durch eine eingehende Untersuchung die Identität des künstlichen aus Benzylchlorid dargestellten (6) und des natürlichen Bittermandelöls.

E. Lippmann und J. Hawliczek (7) erkannten in dem Oel, welches sich neben dem schon von Bertagnini (8) beschriebenen festen *Metanitrobenzaldehyd* (9) bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Salpeter-Schwefelsäure (nicht Salpetersäure [Bertagnini]) bildet, eine isomere, also nach der Formel $C_7H_5(NO_2)O$ zusammengesetzte Verbindung. Sie nennen dieselbe *Nitrobenzoyl*, weil sie bei der Oxydation Benzoësäure und Salpetersäure liefert :



$$C_7H_5(NO_2)O + O + H_2O = NO_3H + C_7H_6O_2$$

und demnach die Nitrogruppe wahrscheinlich in der Seitenkette enthält. Dem entsprechend verhält sie sich nicht wie ein Alde-

(1) Vgl. Guareschi, Jahresber. f. 1872, 404. — (2) Vgl. Liebermann u. Schwarzer, diesen Bericht S. 465. — (3) Kolbe und Schmitt, Jahresber. f. 1861, 711. — (4) Fresenius, Jahresber. f. 1872, 402. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1461. — (6) Dasselbe stammte aus der Fabrik von Wilhelmi in Leipzig. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1463. — (8) Jahresber. f. 1851, 519. — (9) Derselbe schmilzt rein bei 58° (nicht 46°).

hyd und läfst sich durch Natriumhydrosulfit von beigemischtem Bittermandelöl befreien. Sie zersetzt sich bei der Destillation schon unter 6 Linien Druck.

H. Klinger (1) erhielt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl den *Thiobenzaldehyd* C_6H_5CHS, je nach der Concentration in amorphen röthlichen Flocken oder als bald erstarrendes Oel. Der Aldehyd erweicht bei 83 bis 85°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und ist sehr leicht in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in heifsem Alkohol löslich. Durch Behandlung mit Säurechloriden geht er in eine *polymere Modification* über, welche weifse glänzende, bei 225 bis 226° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, die sich leicht in heifsem Eisessig, schwieriger in Alkohol, Benzol oder Chloroform lösen. Der amorphe Thiobenzaldehyd giebt beim Erhitzen mit Kupferpulver *Stilben*.

Wie G. Mazzara (2) erwähnt, giebt das von Henry (3) durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Salicylaldehyd* erhaltene Dichlorkresol bei der Behandlung mit Kaliummethylat oder -äthylat keine Aetherarten, sondern wiederum Salicylaldehyd.

Nach G. Mazzara (4) bilden sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Salicylaldehyd zwei *Mononitrosalicylaldehyde*, welche die Eigenschaften starker Säuren besitzen. Zur Darstellung derselben kocht man 1 Thl. Salicylaldehyd etwa eine halbe Stunde lang mit 3 Thl. Salpetersäure, die mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist. Man erhält so ein Oel, welches beim Erkalten theilweise erstarrt. Nach dem Pressen zwischen Papier stellt es eine gelbe krystallinische Masse dar, die in siedendem Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Trennung der beiden darin enthaltenen Isomeren konnte nur in Form des *Barytsalzes* geschehen. Die ersten Krystallisationen desselben

(1) In der S. 472 angeführten Abhandlung. — (2) In der im folgenden Artikel angeführten Abhandlung. — (3) Jahresber. f. 1869, 508. — (4) Gazz. chim. ital. 1876, 460.

sind schöne, gelbrothe Prismen mit 2 Mol. Wasser; der daraus abgeschiedene Mononitrosalicylaldehyd bildet kleine gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 105 bis 107°. Die letzten Antheile des Barytsalzes stellen gelbe Prismen mit mindestens 6 Mol. Krystallwasser dar; sie liefern bei der Zersetzung einen Mononitrosalicylaldehyd in Form von Nadeln, die bei 123 bis 125° schmelzen. Mazzara stellte auch die Kalisalze dar, fand sie aber zu löslich, um darauf eine Trennungsmethode zu gründen.

R. Bücking (1) hat *Paraoxybenzaldehyd* dargestellt durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen von Anisaldehyd (2) mit Salzsäure auf 190 bis 200°. Man beschickt jede Röhre mit 5 g Anisaldehyd, 12 g Salzsäure von 1·1 spec. Gew. und 10 bis 12 g Wasser. Beim Oeffnen entweicht Methylchlorid. Der Röhreninhalt besteht aus einer tief gelben wässerigen Flüssigkeit, welche den gröfsten Theil des Paraoxybenzaldehyd enthält, und einem rothen Harz, welches man mit Wasser auskocht. Die gesammten wässerigen Lösungen werden mit Aether extrahirt, die concentrirte ätherische Lösung wird mit einer Lösung von Natriumhydrosulfit geschüttelt und dieser der Aldehyd nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure wiederum durch Schütteln mit Aether entzogen. Der Paraoxybenzaldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Aus diesen Medien krystallisirt er in feinen, strahlig gruppirten Nadeln, die sich an der Luft leicht röthen, bei 111 bis 112° schmelzen und bei 106 und 107° wieder erstarren. Bei höherer Temperatur sublimirt er unzersetzt. Unter Wasser schmilzt er schon bei etwa 60°. Der Paraoxybenzaldehyd besitzt einen charakteristischen, angenehmen, aromatischen Geruch, reducirt schwach ammoniakalische Silberlösungen und bildet gut krystallisirende Alkalisalze. Eisenchlorid bewirkt in der wässerigen Lösung eine schmutzig violette Färbung, welche durch kohlens. Natron zerstört wird. Oxydationsmittel führen den Aldehyd nur schwierig, schmelzendes Kalihydrat leichter in Paraoxybenzoësäure über.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 527. — (2) Nach Rossel (Jahresber. f. 1869, 510) dargestellt.

E. Grimaux (1) stellte *Terephtalsäurealdehyd* $C_6H_4(COH)_2$ dar durch Kochen von Tollylenchlorid $C_8H_8Cl_2$ mit 20 Thl. Wasser und 1 Thl. salpeters. Blei bis zum Aufhören der Salpetrigsäureentwickelung und Destillation der Mischung. Der Terephtalsäurealdehyd geht, obwohl schwierig, mit den Wasserdämpfen über. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser gereinigt, bildet er feine, leichte, weifse Nadeln, welche bei 114 bis 115° schmelzen, sich ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol, nur wenig in kaltem Wasser und in etwa 60 Thl. siedendem Wasser lösen. Er löst sich auch bei 40 bis 50° in 20 bis 25 Theilen einer gesättigten Lösung von Natriumdisulfit, die entstehende Verbindung konnte bisher nicht fest erhalten werden. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht Terephtalsäure, durch Vermischen der alkoholischen Lösung mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung eine amorphe gelbliche Substanz vom Schmelzpunkt 170 bis 174°, die in Wasser und Aether unlöslich, in siedendem Alkohol etwas löslich, in Alkalien (nicht in kohlens.) löslich ist und ein Polymeres des Terephtalsäurealdehyds zu sein scheint. — Aus Steinkohlentheerxylol erhält man neben Tollylenchlorid ein flüssiges Chlorid, welches bei gleicher Behandlung Nadeln vom Schmelzpunkt 88° (Isophtalsäurealdehyd ?) liefert.

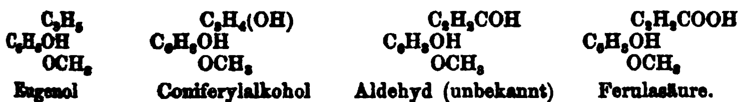
F. Tiemann und Nagajosi Nagai (2) haben die schon früher vermuthete Beziehung des *Eugenols* zum *Vanillin* (3) durch Ueberführung des ersteren in letzteres bestätigt. Das Eugenol wird zu diesem Zwecke zunächst durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Aceteugenol* verwandelt. Dasselbe bildet eine ölige, um 270° unzersetzt siedende, bei niederer Temperatur zu perlmutterglänzenden Krystallen erstarrende Flüssigkeit. Bei der Oxydation in essigs. Lösung mit Kaliumpermanganat entstehen neben gröfseren Mengen von *Acetovanillinsäure* kleinere von *Acetovanillin* (4), welche durch Natriumhydrosulfitlösung leicht getrennt

(1) Compt. rend. 83, 825. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 52 und 491. — (3) Jahresber. f. 1875, 487. — (4) Dasselbe bildet in reinem Zustande bei 77° schmelzende Nadeln (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 416; vgl. Jahresber. f. 1875, 481).

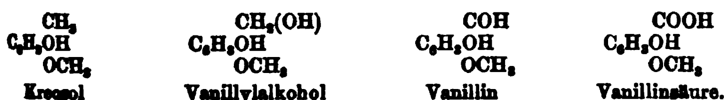
werden können. Beim Erwärmen mit Kalilauge gehen sie in Vanillinsäure resp. Vanillin über. Auch E. Erlenmeyer (1) theilte mit, dafs bei geeigneter Behandlung von Eugenolkalium mit Kaliumpermanganat, vielleicht auch mit Kalihydrat, *Vanillin* erhalten werden könne, indem gleichzeitig, wahrscheinlich als Zwischenproduct zwischen Eugenol und Vanillin ein etwas über 100° schmelzendes Polymeres des Eugenols entstehe. Tiemann (2) bemerkt hierzu, dafs nach Seinen und Reimer's Erfahrungen das Eugenolkalium zur Darstellung des Vanillins sich sehr wenig eigne.

F. Tiemann (3) gab aus Veranlassung einer Bemerkung von Erlenmeyer (4) eine übersichtliche Zusammenstellung der bisher von Ihm und Seinen Mitarbeitern über die *Verbindungen der Coniferyl-* und *Vanillinreihe* ermittelten Thatsachen. Auf Grund der bereits im vorigen Bericht (5) besprochenen und der neuerdings aufgefundenen Beziehungen des Eugenols (6), des Kreosols (7) und der Ferulasäure (7) zum Vanillin gelangt Er zu nachstehenden Formeln :

Coniferylreihe :



Vanillinreihe :



Alle diese Substanzen enthalten die drei Seitenketten in derselben relativen Stellung wie die Protocatechusäure, und zwar befindet sich, wie spätere Versuche von Tiemann und B. Mendelsohn (7) erwiesen, die Hydroxylgruppe in der Para-,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 273. — (2) Daselbst, 422. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 409; Monit. scientif. [3] 6, 1059. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 273. — (5) Jahresber. f. 1875, 487, 481, 483, 484, 580 und 581. — (6) Dieser Bericht S. 490. — (7) Dieser Bericht : Aromatische Säuren.

die Methoxylgruppe in der Metastellung zur Kohlenstoff-Seitenkette.

Ketone.

Nach N. Sokolowsky (1) wird *Monobromaceton* am zweckmäfsigsten durch allmählichen Zusatz der erforderlichen Menge Brom zu einer Lösung von Aceton in 10 Thl. Wasser dargestellt. Es bildet im reinen Zustande eine stark lichtbrechende farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·99, welche durchdringend riecht und die Augen heftig reizt. Es ist für sich nicht, dagegen mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Mit Natriumdisulfit und mit trockenem Ammoniak giebt es krystallinische Verbindungen. Die Ammoniakverbindung ist dem Aldehydammoniak analog zusammengesetzt, jedoch äufserst unbeständig. Wässeriges Ammoniak liefert mit Monobromaceton mehrere, nicht in Salzsäure, Chloroform und Alkohol, wohl aber in Wasser und Benzol lösliche Basen. Durch Jod und Ammoniak wird es in *Jodoform* und Essigsäure (nicht Bromessigsäure) übergeführt, durch concentrirte Schwefelsäure in Oxalsäure und (wahrscheinlich) Brompikrin. — *Dibromaceton* wird in ähnlicher Weise dargestellt. Es hat das spec. Gew. 2·5, riecht weniger durchdringend als Monobromaceton und liefert mit Natriumdisulfit gleichfalls eine krystallinische Verbindung. Das bereits von Linnemann (2) beobachtete Additionsproduct $C_3H_6OBr_2$ erhielt Sokolowsky durch Hinzusetzen von Brom zu einer abgekühlten Lösung von Aceton in Wasser. Es explodirt, sobald es vom Wasser befreit wird.

R. Münch (3) hat Seine Untersuchung des *Diisopropylketons* und *Methylisopropylketons* (4) ausführlicher mitgetheilt. Hervorzuheben ist daraus nur die zur *Reduction* dieser Ketone

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1687 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1865, 328. — (3) Ann. Chem. 180, 327. — (4) Jahresber. f. 1874, 351 u. 581.

angewendete Methode. Die Ketone wurden in Benzol gelöst, diese Lösung auf Wasser gegossen und einige Natriumscheiben dazu gebracht. Der Zusatz von Benzol muſs so regulirt werden, daſs das Natrium darin untersinkt und beständig mit der Wasserschicht in Berührung ist. Hierdurch stets Wasserstoff bildend wird das Natrium in die Benzolschicht hinaufgehoben, um alsbald wieder zur Wasserschicht zu sinken und von Neuem Wasserstoff zu bilden. Die Mischung ist kühl zu halten. Von Zeit zu Zeit ersetzt man das Natrium und nach einigen Tagen das Wasser.

Nach Tawildarow (1) wird bei der Destillation von butters. Kalk (Siedepunkt der Buttersäure 163 bis 165°) fast ausschlieſslich *Butyron* vom Siedepunkt 143 bis 145° und nur sehr wenig an niedriger und höher siedenden Producten erhalten. Mit Phosphorsuperchlorid liefert Butyron die Körper $C_7H_{14}Cl_2$ (Siedep. 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep. 141°), während Phosphorsäureanhydrid es in eine Flüssigkeit von schwankendem Siedepunkt verwandelt; die zwischen 200 und 250° aufgefangene Portion hat die Zusammensetzung C_7H_{12} und besteht wahrscheinlich aus Polymeren.

G. Lawrinowitsch (2) hat Seine (3) Untersuchung über das *Pinakon aus Methyläthylketon* ausführlich mitgetheilt. Das Methyläthylketon war durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetylchlorid erhalten. Zur Ueberführung in das entsprechende Pinakon $C_8H_{18}O_2$ wurde es in einen Kolben gebracht, welcher eine concentrirte Lösung von Potasche enthielt, und Natriumstückchen hineingeworfen. Nach Beendigung der Reaction wurde die braun gewordene Flüssigkeit von der Potaschelösung getrennt, über Potasche getrocknet und fractionirt. Die Fraction 200 bis 205°, welche nach einiger Zeit theilweise erstarrte, wurde mit Wasser behandelt; aus der wässerigen Lösung wurde das Pinakon durch Potasche abgeschieden und destillirt. Es

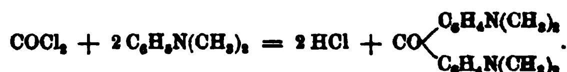
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1442 (Corresp.). — (2) Petersb. Acad. Bull. 22, 488. — (3) Jahresber. f. 1875, 493.

siedet bei 200 bis 205° und erstarrt beim Erkalten zu einer weißen krystallinischen Masse, die bei ungefähr 28° schmilzt. Es ist in Wasser löslich. Löst man es in Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit Camphergeruch an. Kocht man nun 2 Stunden lang am Rückflußkühler, so ist alles Pinakon in das entsprechende *Pinakolin* $C_8H_{16}O$ verwandelt. Durch Abheben von der Schwefelsäure, Trocknen über Potasche und Fractioniren erhält man dieses als eine leicht bewegliche Flüssigkeit von stark campherartigem Geruch und dem Siedepunkt 145 bis 150°. Durch Oxydation mit chroms. Kali, Schwefelsäure und Wasser wird es in ein Gemisch von Essigsäure und *Dimethyläthylessigsäure* (1) übergeführt und ist demnach als *Aethylamylketon*

$$C_2H_5\text{-}CO\text{-}C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

anzusehen. Bei seiner Bildung erleidet folglich eine Methylgruppe eine Umlagerung.

Erwärmt man nach W. Michler (2) Chlorkohlenoxyd mit Dimethylanilin in zugeschmolzener Röhre auf 50°, so entsteht das Chlorid der Dimethylamidobenzoësäure (3). Erhitzt man jedoch höher (auf 120°), so ist das wesentliche Reactionsproduct eine ketonartige Verbindung, *Tetramethyldiamidobenzophenon*, deren Formel und Entstehung sich aus der Gleichung ergiebt:

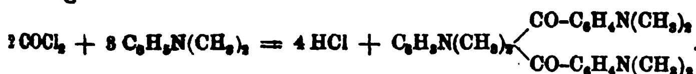


$$COCl_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 2\,HCl + CO\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}.$$

Das rohe Einwirkungsproduct ist ein von einem blauen, die Haut und Wolle stark blau färbenden Farbstoff durchzogener Krystallbrei. Man entfernt daraus durch Kochen mit Wasser das überschüssige Dimethylanilin, filtrirt den in Wasser unlöslichen Rückstand ab und behandelt ihn nach dem Auswaschen mit Salzsäure, wobei ein Theil ungelöst bleibt. Die salzsaure Lösung giebt mit Natronlauge einen Niederschlag der oben

(1) Vgl. Wischnegradsky, Jahresber. f. 1875, 492. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 716. — (3) Dieser Bericht: Säuren.

genannten Verbindung, welche basische Eigenschaften besitzt. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 179° (uncorr.). Die salzsaure Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid kleine goldglänzende Blättchen des *Platindoppelsalzes* $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2, 2HCl + PtCl_4$. — Der in Salzsäure unlösliche Theil des Reactionsproductes besitzt weder basische noch saure Eigenschaften. Er bildet citronengelbe durchsichtige Krystalle, löst sich leicht in Alkohol und schmilzt bei 122° (uncorr.). Nach der Analyse ist dieser Körper als *Hexamethyltriamidodibenzoylbenzol* aufzufassen und seine Bildung nach der Gleichung :



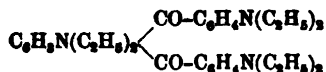
$$2\,COCl_2 + 3\,C_6H_5N(CH_3)_2 = 4\,HCl + C_6H_3N(CH_3)_2\left<\begin{matrix}CO-C_6H_4N(CH_3)_2\\CO-C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}\right. .$$

Die krystallographische Untersuchung von P. Groth ergab : System monoklin. a : b : c = 0·5865 : 1 : 0·7138, Winkel β = 125°18′. Beobachtete Flächen : n = ∞P2, b = ∞P∞, p = P, d = P∞, c = 0P. Normalwinkel p : c = 75°33′, p : p = 58°38·5′, n : c = 65°6·5′. Ausbildung tafelartig nach der Basis. W. Michler und Ch. Dupertuis (1) haben dann die Bedingungen näher festgestellt, unter denen die beiden genannten Ketone erhalten werden. Zur Darstellung des *Tetramethyldiamidobenzophenons* leitet man in Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur so lange Chlorkohlenoxyd ein, bis die Gewichtszunahme die theoretische ist; zur Darstellung von *Hexamethyltriamidobenzoylbenzol* dagegen in kochendes Dimethylanilin, so lange das Gas noch absorbirt wird. Kocht man eine alkoholische Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon einige Stunden mit Natriumamalgam, verdampft dann zur Trockne, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man kleine, farblose, bei 96° schmelzende Krystalle von basischen Eigenschaften (wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol). Sie lösen sich leicht in Aether und Alkohol und zwar

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1899.

in letzterem, sowie in Eisessig mit *intensiv blauer* Farbe, welche auf Zusatz eines Alkali's wieder verschwindet. Michler und Dupertuis liefsen ferner *Benzoylchlorid* auf *Dimethylanilin* einwirken. Sowohl durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 150 bis 180°, als durch mehrstündiges Kochen am Rückflufskühler erhält man eine dicke Krystallmasse. Diese wird mit Wasser gekocht, die ölige Schicht in Aether gelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei der gröfste Theil über 300° übergeht und nach einigen Tagen über Schwefelsäure zu einer prächtigen Krystallmasse erstarrt. Der so erhaltene Körper ist *Dimethylamidodibenzoylbenzol* $C_6H_3N(CH_3)_2\langle{}^{CO\text{-}C_6H_5}_{CO\text{-}C_6H_5}$.

Er schmilzt bei 55° und löst sich leicht in Alkohol und Aether. W. Michler und A. Gradmann (1) erhielten, indem Sie *Chlorkohlenoxyd* genau unter denselben Bedingungen auf *Diäthylanilin* einwirken liefsen, *Tetraäthyldiamidobenzophenon* und *Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol*. Ein Gemisch beider, das in der oben angegebenen Weise zu trennen ist, wird erhalten, wenn Diäthylanilin mit Chlorkohlenoxyd gesättigt, dann noch das halbe Volumen Diäthylanilin hinzugefügt und die Mischung im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erwärmt wird. Das *Tetraäthyldiamidobenzophenon* $CO\langle{}^{C_6H_4N(C_2H_5)_2}_{C_6H_4N(C_2H_5)_2}$ bildet kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 95 bis 96°. Das salzs. Salz giebt mit Platinchlorid ein schön gelbes Doppelsalz $CO[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2, 2HCl + PtCl_4$. Das *Hexaäthyltriamidodibenzoylbenzol* :



$$C_6H_3N(C_2H_5)_2\langle{}^{CO\text{-}C_6H_4N(C_2H_5)_2}_{CO\text{-}C_6H_4N(C_2H_5)_2}$$

krystallisirt aus Alkohol in schönen, bei etwa 70° schmelzenden Krystallen, welche nach Messungen von Arzruni dem triklinen System angehören. Sie sind tafelförmig nach der Basis c mit einem rechten und linken Hemiprisma m und m' und einer Tetartopyramide o zwischen m und c (Abstumpfung der scharfen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1912.

Kante). Winkel der Normalen : c : m' = 58°19', c : m = 63°0, o : c = 61°55'. — Leitet man Chlorkohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylanilin, so erstarrt dasselbe nach einiger Zeit zu einer dicken Krystallmasse; bringt man diese durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen, leitet noch so lange Chlorkohlenoxyd ein, als es absorbirt wird und behandelt dann mit Wasser, so wird eine *Diäthylamidobenzoësäure* (1) erhalten.

W. Städel und L. Rügheimer (2) haben die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Chloracetylbenzol* C_6H_5-CO-CH_2Cl untersucht. Kocht man Chloracetylbenzol mit wässerigem Ammoniak etwa eine Stunde lang, oder erhitzt man es damit im zugeschmolzenen Rohre auf 140 bis 150°, so wird es in eine tief rothe, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit verwandelt, während sich alles Chlor als Salmiak in der wässerigen Lösung befindet. Aus diesem rothen Producte lassen sich durch Aether zwei Verbindungen isoliren; die eine bleibt unlöslich zurück, wenn man dasselbe kurze Zeit mit Aether behandelt, die andere scheidet sich langsam aus der rothen ätherischen Lösung aus. Die erstere, welche nur in kleiner Menge (8 Proc. des Chloracetylbenzols) entsteht, besitzt die Formel C_8H_7N, ist also *isomer mit Indol.* Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig in der Kälte sehr schwer löslich. Aus heifsem Eisessig sowie aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in farblosen seideglänzenden, gezackten Blättchen, die als Conglomerate breiter spitzer Nadeln erscheinen. Sie schmilzt bei 194 bis 195° und sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. In heifser concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung, wird aber theilweise beim Erkalten, vollständig beim Verdünnen der Lösung wieder krystallinisch abgeschieden. Die zweite Verbindung, welche reichlicher bei Anwendung alkoholischen Ammoniaks entsteht (s. unten), ist stickstofffrei. Sie krystallisirt in langen Säulen oder Nadeln, löst sich nicht

(1) Dieser Bericht : Säuren. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 563, 793 u. 1758.

in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton und schmilzt bei 89°. Concentrirte Salzsäure löst sie auf, läfst sie aber beim Verdünnen mit Wasser wieder fallen. Alkoholisches Ammoniak wirkt schon in der Kälte auf Chloracetylbenzol ein. Glatter verläuft die Reaction bei Anwendung einer ätherischen Lösung des letzteren. Leitet man in eine solche in Intervallen von 10 bis 12 Stunden mehremal trockenes Ammoniakgas bis zur Sättigung unter Kühlung ein, so scheiden sich nach 5 bis 7 tägigem Stehen reichlich Krystalle ab, die wesentlich aus Salmiak bestehen. Aufser diesem und einer Spur harziger rother Substanz enthält das Reactionsproduct zwei isomere Körper $C_{16}H_{13}O_2Cl$. Der eine derselben (1) schmilzt bei 117°, löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in sternförmig gruppirten oder zu moosartigen Gebilden vereinigten Nadeln; er sublimirt unzersetzt und wird durch Oxydationsmittel leicht in Benzoësäure übergeführt. Der andere schmilzt bei 154 bis 155°, ist in Alkohol und Aether schwerer löslich und krystallisirt in isolirten Säulen. Er ist nicht unzersetzt sublimirbar und wird schwieriger oxydirt. Die Bildung beider Körper erfolgt nach der Gleichung $2 C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2Cl = HCl + C_{16}H_{13}O_2Cl$ und da sich zwei Isomere bilden, so ist es wahrscheinlich, dafs der Wasserstoff des HCl einem Benzolkern entnommen wird, was zu der Formel $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2Cl$ für dieselben führt.

O. Wallach und Dyckerhoff (2) haben ebenfalls die Einwirkung von alkoholischem *Ammoniak auf Monochloracetophenon* untersucht. Schon nach einigen Stunden setzen sich an den Gefäfswänden Salmiakkrystalle ab. Der neu gebildete Körper kann durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden; er krystallisirt aus Aether-Alkohol in verfilzten Nadeln.

Dyckerkoff (3) erhielt ferner durch Einwirkung von Sulfocyan-

(1) Für diesen Körper ist genau derselbe analytisch gefundene C- und H-Gehalt angeführt, wie für den obigen, bei 89° schmelzenden. Ob beide identisch sind, ist aus der etwas unklaren Abhandlung nicht zu ersehen. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 564. — (3) Daselbst, 1216.

kalium auf C_6H_5-CO-CH_2Cl das Sulfocyanat C_6H_5-CO-CH_2SCN in schönen, bei 75° schmelzenden Krystallen. Auch durch Cyankalium und cyans. Kali werden krystallisirte Verbindungen erhalten.

L. Claisen (1) hat Seine Versuche über *Mesityloxyd* und *Phoron* (2) ausführlicher beschrieben. Die Siedepunkte beider giebt Er zu 129 bis 131° resp. 190 bis 191° (uncorr.) an. Für den aus Mesityloxyd durch Natriumamalgam nach der Gleichung : $2 C_6H_{10}O - O = C_{12}H_{22}O$ entstehenden Körper schlägt Er den Namen *Desoxymesityloxyd* und für den aus Phoron durch Zink und Schwefelsäure nach der Gleichung $2 C_9H_{14}O - O = C_{18}H_{28}O$ sich bildenden den analogen Namen *Desoxyphoron* vor. Im Uebrigen verweisen wir auf die früheren Berichte.

A. Zagoumenny (3) hat Seine (4) Untersuchung über einige *Derivate des Desoxybenzoïns* ausführlich mitgetheilt.

W. Thörner (5) untersuchte Derivate des *Paratolylphenylketons* (6). Durch Einwirkung von Chlor in der Wärme entstehen je nach der Temperatur verschiedene Producte. Bei 95 bis 110° bildet sich *Parabenzoylbenzylchlorid* C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_2Cl. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 97 bis 98° und scheidet sich auf Zusatz von Wasser zu seiner alkoholischen Lösung in langen glänzenden Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol und heifsem Alkohol, etwas schwerer in Aether und kaltem Alkohol. Sublimirt bildet es flache Nadeln vom Schmelzpunkt 93 bis 94°. Bei 120 bis 140° entsteht *Parabenzoylbenzylenchlorid* C_6H_5-CO-C_6H_4-$CHCl_2$, grofse, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzp. 94 bis 95°, die bei 85 bis 86° sublimiren (? *S.*).

(1) Ann. Chem. **180**, 1. — (2) Jahresber. f. 1874, 580; f. 1875, 491. — (3) Ann. Chem. **184**, 163. — (4) Jahresber. f. 1875, 608. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 482 u. 1738; Inauguraldissertation, Marburg 1877. — (6) Thörner erhielt nach der Methode von Kollarits und Merz (Jahresber. f. 1873, 482) aus 1 kg Benzoësäure, 1 1/2 kg Toluol und 1 1/2 kg Phosphorsäureanhydrid 315 g reines krystallisirtes Paratolylphenylketon und 417 g flüssiges Tolylphenylketon.

Es ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Alkohol, weniger in kaltem. In Wasser ist es unlöslich und wird davon auch beim Kochen nicht zersetzt. *Parabenzoylbenzotrichlorid* C_6H_5-CO-C_6H_4-CCl_3 entsteht nach derselben Methode bei 150 bis 160°. Es wird am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und krystallisirt dann in kleinen, seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 107°. Es ist leicht löslich in Aether, Benzol, heifsem Alkohol und Eisessig. In Wasser ist es unlöslich, wird aber bei längerem Kochen damit in *Parabenzoylbenzoësäure* und Salzsäure zersetzt; leicht und vollständig erfolgt diese Reaction beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. Behandelt man es unter Erwärmen mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so geht es in das Chlorid C_6H_5-CCl_2-C_6H_4-CCl_3 über, welches, durch Auswaschen mit Eiswasser und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, rechteckige, diagonalgestreifte, dünne, glänzendweifse Blättchen darstellt, die bei 79 bis 80° schmelzen. Dasselbe löst sich leicht in Eisessig, Schwefelkohlenstoff u. s. w., nicht in Wasser. Durch Alkalien oder Salpetersäure wird es ebenfalls in Parabenzoylbenzoësäure übergeführt. — Thörner studirte ferner die Reductionsproducte des Paratolylphenylketons. Natrium oder Natriumamalgam scheinen fast gar nicht darauf einzuwirken. Dagegen erhält man durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure zwei isomere Pinakoline $C_{28}H_{26}O$ und zwar bei kürzerer Einwirkung die α-, bei längerer die β-Verbindung. Das *α-Pinakolin* bildet sich fast quantitativ, wenn man eine sehr verdünnte Lösung des Ketons in 75procentigem Weingeist anwendet und für eine lebhafte Wasserstoffentwicklung sorgt. Die nach etwa einstündigem Kochen abgeschiedenen Krystallnadeln werden aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet weifse mikroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 214 bis 215°. Uebergiefst man jedoch das Keton mit wenig absolutem Alkohol, setzt Zink und Salzsäure zu und erwärmt, so tritt erst nach längerer Zeit eine sichtbare Einwirkung ein. Nach etwa 4 Tagen unterbricht man die Operation und krystallisirt die abgeschiedenen Krystalle aus Alkohol um.

Das so erhaltene *β-Pinakolin* bildet schöne, stark lichtbrechende quadratische Tafeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137°. Beim Trocknen werden die Krystalle trübe und am Lichte nach längerer Zeit gelblich. Beide Pinakoline sind leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol und heifsem Eisessig, schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation (1) liefert das α-Pinakolin 2 Mol. Paratolylphenylketon, das β-Pinakolin eine Säure $C_{28}H_{20}O_2$, welche aus ihren alkalischen Lösungen durch Säuren (auch Kohlensäure) in amorphem Zustande ausgefällt wird und getrocknet ein weifses, in Wasser fast unlösliches Pulver darstellt. Sie ist in Aether, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, scheidet sich jedoch beim Verdunsten der Lösungsmittel als durchsichtige, amorphe Masse wieder aus. Das Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz bilden gallertartige, in Wasser unlösliche Niederschläge. Bei der Behandlung des α-Pinakolins mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor geht dasselbe zuerst in das β-Pinakolin über (dieselbe Umlagerung tritt ein bei der Oxydation des α-Pinakolins mit Chromsäure und Eisessig — daher das obige Verfahren —, beim Erwärmen mit Benzoylchlorid, beim Erhitzen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Eisessig auf 150 bis 160°). Erhitzt man das β-Pinakolin mit demselben Reductionsgemisch in zugeschmolzenen Röhren 7 bis 8 Stunden auf 210 bis 220°, so erhält man einen *Kohlenwasserstoff* $C_{28}H_{26}$ nach der Gleichung :

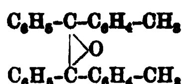


$$C_{28}H_{24}O + 4\,HJ = C_{28}H_{26} + H_2O + 4\,J.$$

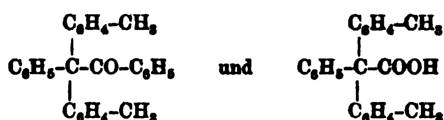
Derselbe ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Toluol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. In kochendem Alkohol und Eissig löst er sich ziemlich schwer und krystallisirt daraus in mikroskopischen

(1) Dieselbe wurde so ausgeführt, dafs zu der kochenden Lösung des Pinakolins in Eisessig eine Lösung der berechneten Menge Chromsäure in Eisessig sehr allmählich zugesetzt wurde. Dann wurde die Essigsäure abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, wobei das Keton überging und die (im anderen Falle gebildete) Säure im Rückstand blieb.

Kryställchen vom Schmelzpunkt 213°. — Thörner schließt aus Seinen Versuchen, daß das α-Pinakolin ein Uebergangsproduct zwischen dem (noch unbekannten) Pinakon und dem β-Pinakolin sei und demgemäß die Structur :



besitze, während dem β-Pinakolin und der aus diesem entstehenden Säure die Formeln :



zukämen. Er ist geneigt, ein analoges Verhalten auch bei anderen Pinakolinen anzunehmen.

A. Popoff und A. Fuchs (1) haben bei der Oxydation von *Benzylisopropylketon* Benzoësäure und Isobuttersäure erhalten.

J. Wehnen (2) erhielt bei 1 bis $1^1/_2$ tägiger Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung des von Zincke (3) beschriebenen *α-Dibenzoylbenzols* glänzende Nadeln von *α-Dibenzhydrylbenzol* C_6H_5-CH.OH-C_6H_4-CH.OH-C_6H_5. Dasselbe krystallisirt aus heißem verdünntem Alkohol in atlasglänzenden weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 171°. In Wasser ist es unlöslich, in Natronlauge in geringer Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Xylol etwas schwieriger löslich. Oxydationsmittel führen es in das Keton zurück. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150 bis 160° entsteht das *Diacetat* $C_{20}H_{14}(O.C_2H_3O)_2$, schöne quadratische Tafeln, welche bei 143 bis 144° schmelzen und sich leicht in heißem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig lösen. Beim Erhitzen mit Eisessig entsteht vorzugsweise das *Monacetat* $C_{20}H_{14}(O.C_2H_3O)OH$, bei 94 bis 97° schmelzende Warzen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1605 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 524 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 309. — (3) Dieser Bericht S. 424.

Das *Dibenzoat* bildet ebenfalls Warzen, deren Schmelzpunkt bei 185 bis 186° liegt. Phosphorpentachlorid verwandelt das s-Dibenzoylbenzol bei 150° in das Tetrachlorid $C_{20}H_{14}Cl_4$, welches aus wasser- und alkoholfreiem Aether in gut ausgebildeten glasglänzenden (monoklinen ?) Tafeln vom Schmelzp. 91 bis 92° krystallisirt. Durch Erwärmen mit Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w. wird es unter Bildung von Salzsäure wieder in das Keton verwandelt.

Campher.

J. de Mongolfier (1) berichtet über das *Rotationsvermögen* des *Camphers* und *Borneols*. Beim Behandeln des gewöhnlichen Camphers mit alkoholischer Kalilösung erhielt Er ein Borneol von dem Rotationsvermögen $[\alpha]_D = 9{\cdot}6^0$ (also viel kleiner als das des natürlichen Borneols), welches bei der Oxydation wieder Campher von dem ursprünglichen Rotationsvermögen lieferte. Andererseits besafs der vom Kali unangegriffene Theil des Camphers das ursprüngliche Drehungsvermögen. Der *Rosmarincampher* ($[\alpha]_D = + 10{\cdot}5^0$) gab, wenn man ihn auf ähnliche Weise durch alkoholisches Kali unvollständig zersetzte, ein linksdrehendes Borneol ($[\alpha_D = - 2{\cdot}66^0$, bei einem andern Versuche $- 1{\cdot}75^0$), welches bei der Oxydation einen Campher von dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 4{\cdot}7^0$ regenerirte. Hiernach scheint der Rosmarincampher ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Campher zu sein und bei der Behandlung mit Kali vorzugsweise der letztere angegriffen zu werden. Damit stimmt überein, dafs der unangegriffene Theil stärker rechts (13°) drehte. Nach einer weiteren Mittheilung (2) geben alle Borneole von dem verschiedensten Drehungsvermögen (1·5 bis

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 17. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1444 (Corresp.).

37°; bei der Darstellung aus Campher durch alkoholisches Kali ist das Rotationsvermögen um so gröſser, je schwächer der angewendete Alkohol) bei der Oxydation ein und denselben Campher von hohem Drehungsvermögen (41 bis 44°). Die auf das Licht wenig wirkenden Borneole gewinnen bedeutend an Rotationskraft, wenn man sie durch Erhitzen mit Stearinsäure in Stearinsäureäther verwandelt und zwar in steigendem Maſs mit steigender Temperatur, z. B.

Rotationsvermögen des ursprünglichen Borneols	1°42′
„ nach Einwirkung von Stearinsäure bei 200°	9°36′
„ „ „ „ „ „ 250°	20°36′
„ „ „ „ „ „ 275°	31°37′.

E. C. Saunders (1) unterwarf die Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·243, welche aus der Vereinigung gleicher Gewichte *Chloralhydrat* und *Campher* hervorgeht (2), der Destillation, um zu untersuchen ob sie eine chemische Verbindung, oder eine Lösung sei. Zwischen 85 und 119° (3) ging fast nur Chloralhydrat über, zwischen 119 und 164·5° eine dicke Flüssigkeit, die aus Chloralhydrat und so viel Campher bestand, als zur Verflüssigung des ersteren gehört (1/8 Thl. genügt hierzu). Im Rückstande blieb Campher. Saunders müht sich dann an der Lösung der Frage ab, welcher der beiden Körper das Lösungsmittel für den andern sei und macht folgende Angaben über das Verhalten der in Rede stehenden Mischung bei 21°. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol vom spec. Gewicht 0·838, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Olivenöl, in 11 Thl. Alkohol vom spec. Gew. 0·937 und in 1½ Thl. Chloroform, während weitere 3 Thl. Chloroform die Flüssigkeit trüben.

G. H. Beckett und A. Wright (4) machen folgende Angaben über den *Menthacampher* (5). Der Schmelzpunkt (im Capillarrohr) liegt bei 42°, der Siedepunkt bei 212°. Das daraus

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 89. — (2) Brown, Jahresber. f. 1874, 506. — (3) Celsius'sche Grade, aus den Fahrenheid'schen des Originals berechnet. — (4) Rep. Br. Assoc. 1875, 2. Abth., 38; siehe diesen Bericht S. 397. — (5) Oppenheim, Jahresber. f. 1861, 683.

dargestellte *Menthen* siedet bei 164·5 bis 165·5°. Mit Brom verbindet sich dasselbe zu *Tetrabromdekan* $C_{10}H_{18}Br_4$, welches sich beim Erwärmen nach der Gleichung :



$$C_{10}H_{18}Br_4 = 4\,HBr + C_{10}H_{14}$$

zersetzt. Das so erhaltene Cymol ist mit dem gewöhnlichen identisch.

J. Kallen (1) hat bei der Fortsetzung Seiner (2) Untersuchung über das Helenin den neben diesem in Gerhardt's Helenin aufgefundenen *Alantcampher* selbst wieder als ein Gemenge zweier Körper erkannt. Preſst man die weiſse Krystallmasse, welche man durch Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen erhält (den sogenannten Alantcampher), zwischen Filtrirpapier, so wird von diesem eine geringe Menge eines Oeles aufgenommen, das, durch Destillation des Papiers mit Wasserdämpfen rein erhalten, eine schwach gelbliche Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch darstellt : das *Alantol.* Dasselbe siedet bei etwa 200°, besitzt die Formel $C_{10}H_{16}O$ und liefert mit Phosphorsulfid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$. Der an Menge weit überwiegende Preſsrückstand stellt das *Anhydrid* einer neuen Säure, der *Alantsäure*, dar (3).

Chinone.

R. Fittig und W. Siepermann (4) theilten Näheres über das *Oxyisoxylolchinon* (5) mit. Zur Darstellung desselben werden 5 g salzs. Diamidomesitylen in einer geräumigen Kochflasche in 250 g Wasser gelöst, 12 g concentrirte Schwefelsäure und 1 g saures chroms. Kali hinzugesetzt und die dunkelrothe Flüssigkeit so lange destillirt, als das Destillat noch gelb gefärbt ist. Darauf setzt man aus einem Hahntrichter wieder eine ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 154; Pharm. J. Trans. [3] 7, 156. — (2) Jahresber. f. 1873, 498. — (3) Dieser Bericht : Säuren. — (4) Ann. Chem. 180, 23. — (5) Jahresber. f. 1875, 497.

dünnte Lösung von 1 g saurem chroms. Kali und so viel Wasser hinzu, dafs ungefähr das anfängliche Volumen wieder erreicht wird, destillirt das gebildete Chinon wieder ab und führt in der gleichen Weise fort, so lange das Destillat nach erneutem Zusatz von Oxydationsmitteln wieder gelb gefärbt ist. Dazu sind auf obige Menge im Ganzen 6 g chroms. Kali nöthig (1). Die gröfste Menge des Chinons destillirt nach dem zweiten und dritten Zusatz über. Anfänglich bleibt nach jeder Destillation eine klare dunkelrothbraune Flüssigkeit zurück, aber nach dem dritten oder vierten Zusatz des Oxydationsmittels findet die Abscheidung eines harzigen Körpers statt, welcher starkes Schäumen beim Kochen veranlafst. Die Ausbeute betrug nur 5 Proc. des salzs. Diamidomesitylens. Aus dem Destillat gewinnt man das Chinon durch Ausschütteln mit Aether, Abdestilliren des Aethers und einmaliges Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Wasser. Das *Oxyisoxylolchinon* riecht eigenthümlich stechend, dem Benzolchinon ähnlich, schmilzt bei 103°, verflüchtigt sich aber schon unterhalb dieser Temperatur (selbst bei gewöhnlicher Temperatur) und sublimirt in prachtvollen, tief goldgelben, stark glänzenden langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen ist es aufserordentlich leicht flüchtig. Die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten gegen Alkalien sind schon früher beschrieben. Ebenso wie letztere wirken auch phosphors. Natron und sowohl lösliche als unlösliche kohlens. Salze darauf ein. Eine Lösung, welche nur 1 Prom. Chinon enthält, wird durch Schütteln mit kohlens. Baryt oder Kalk so intensiv gefärbt, dafs sie in der Dicke eines gewöhnlichen Proberohrs undurchsichtig erscheint. Mittelst dieser Reaction läfst sich in kleinen Mengen von Brunnenwasser der Gehalt an kohlens. Kalk scharf erkennen (2). Die Abscheidung der bei diesen Reactionen entstehen-

(1) Wenn man die zur Oxydation erforderlichen 6 g saures chroms. Kali auf einmal zusetzt und destillirt, so erhält man kaum den vierten Theil der Ausbeute an Chinon. — (2) Dieses Verhalten macht das *Oxyisoxylolchinon* zu einem sehr werthvollen *Indicator in der Alkalimetrie*; da freie Kohlensäure darauf ohne Einflufs ist, kohlens. Salze genau so wirken, wie die freien Basen, so tritt niemals eine Uebergangsfarbe ein.

den *Salze* des Chinons ist schwierig, weil sie bei Gegenwart von überschüssiger Base an der Luft und beim Erwärmen äußerst leicht zersetzt werden. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7(OK)O_3$, erhält man am leichtesten rein, wenn man zu einer mit viel Aether versetzten alkoholischen Lösung des Chinons vorsichtig und unter Vermeidung eines Ueberschusses so lange eine mit Aether versetzte alkoholische Kalilösung hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht. Es scheidet sich als schwarzer, voluminöser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag ab, welcher mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Das Salz ist äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol, vollständig unlöslich in Aether. Aus der heiß gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen schwarzen Nadeln. Die wässerige sowohl wie die alkoholische Lösung sind intensiv purpurroth gefärbt; ein mg des Salzes färbt noch 1 l Wasser stark roth. Die wässerige Lösung läßt sich ohne Veränderung erwärmen; enthält sie aber nur eine Spur überschüssiges Kali, so wird sie schmutzig braun. Das *Baryumsalz* $(C_8H_7O_3)_2Ba$? fällt als dunkelbraunrother Niederschlag bei vorsichtigem Zusatz von Barytwasser zu einer alkoholischen Lösung des Chinons und läßt sich durch Lösen in heißem absolutem Alkohol und Wiederausfällen mit Aether reinigen. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen dunkeln Nadeln. In Wasser löst es sich äußerst leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht. Die wässerige Lösung hat die Farbe einer alkalischen Alizarinlösung und läßt sich, auch bei Zusatz von viel kohlens. Baryt, ohne Aenderung der Farbe kochen, wird aber bei Zusatz nur eines Tropfens Barytwasser schmutzig braungelb. Die mäßig concentrirte Lösung des Kaliumsalzes giebt mit den gewöhnlichen Metallsalzen, auch mit Kupfervitriol und salpeters. Silber, keine Niederschläge, nur essigs. Blei erzeugt darin eine rothbraune Fällung. Trotz der großen Farbenintensität der Salzlösungen sind diese doch keine wahren Farbstoffe; Seide, in die mäßig concentrirte Lösung des Kaliumsalzes gelegt, schlägt den Farbstoff nicht auf sich nieder. Das optische Verhalten der Salzlösungen ist von v. Vierordt näher untersucht

und müssen wir in dieser Hinsicht auf das Original verweisen. — Acetylchlorid wirkt auf das Chinon in der Kälte fast nicht ein; beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Röhre auf 100° löst sich das Chinon und beim nachherigen Oeffnen der Röhre entweicht reichlich Salzsäure. Der flüssige Röhreninhalt scheidet in Wasser gegossen ein rasch erstarrendes Oel ab, aus dem man durch Pressen und Umkrystallisiren aus Alkohol schöne farblose Prismen erhält, die bei 124° schmelzen, in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heifsem und in Aether sehr leicht löslich sind. Sie sind wahrscheinlich der Essigäther des gechlorten Hydrochinons $C_8H_6Cl(O . C_2H_3O)_2$. — Für die Reduction des Chinons zu *Trioxyisoxylol (Oxyisoxylolhydrochinon)* ist es vortheilhaft, das Chinon mit wenig Wasser zu übergiefsen und langsam schweflige Säure hindurchzuleiten. Dabei färbt sich das Chinon rasch dunkel und geht in ein Chinhydron über; zur Vollendung der Reaction taucht man das Gefäfs in heifses Wasser und leitet noch so lange schweflige Säure ein, bis sich Alles gelöst hat. Beim Erkalten der (nie ganz farblosen) Flüssigkeit scheidet sich die neue Verbindung in Krystallen ab; den Rest gewinnt man durch Ausziehen mit Aether. Das Trioxyisoxylol krystallisirt aus Wasser in grofsen durchsichtigen, gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen, welche in reinem Zustande völlig farblos sind und der Formel $C_8H_{10}O_3 + H_2O$ entsprechen. Sie sind luftbeständig, verlieren das Krystallwasser bei 80° und verflüchtigen sich schon bei 100° in erheblicher Menge. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 88 bis 90°, die wasserfreie bei 121 bis 122°. In heifsem Wasser löst sich das Trioxyisoxylol sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht. Die wässerige Lösung färbt die Haut in kurzer Zeit stark rothbraun und hinterläfst beim freiwilligen Verdunsten gröfstentheils Chinhydron. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung zuerst dunkel, gleich darauf erfüllt sich die Flüssigkeit mit gelben Nadeln des Chinons. Diese Umwandlung erfolgt durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart basischer Körper. Essigs. Blei erzeugt in der wässerigen Lösung einen voluminösen, röthlichweifsen, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Nieder-

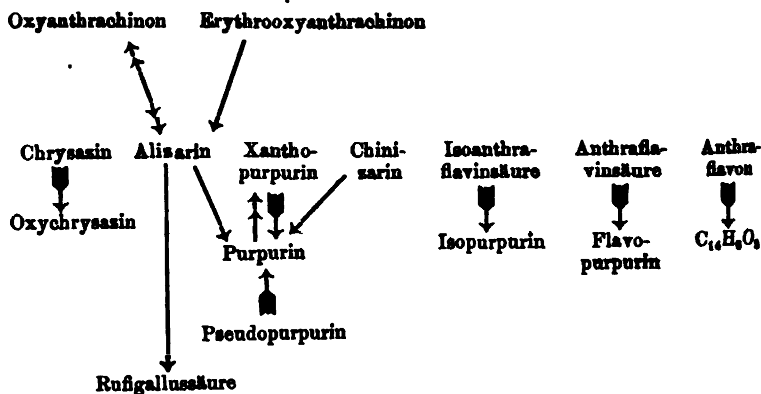
schlag. Durch Einwirkung von Acetylchlorid entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur *Triacetyltrioxyisoxylol* $C_{14}H_{16}O_6$ $= C_6H(CH_3)_2(O . C_2H_3O)_3$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in großen farblosen Prismen, die sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol, leicht auch in Essigsäure lösen. Es schmilzt bei 99° und sublimirt unzersetzt. — Das vorhin erwähnte *Chinhydron* bildet, durch Verdunsten einer Lösung des Hydrochinons erhalten, lange, verästelte, dunkelbraune Krystallnadeln von prächtigem Metallglanz die dem übermangans. Kali sehr ähnlich sind. Es schmilzt bei 142 bis 143°. — Die Formel des Trioxyisoxylols bestätigten Fittig und Siepermann durch Erhitzen desselben mit Zinkstaub und Ueberführung der erhaltenen Oeltropfen vermittelst Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in *Trinitroisoxylol.* Dasselbe erwies sich mit dem auf gleiche Art aus reinem Isoxylol erhaltenen (Schmelzpunkt 178°) als völlig identisch. — Bezüglich der theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

C. Liebermann (1) hat Seine zum Theil in Gemeinschaft mit Fachgenossen ausgeführten Untersuchungen in der *Anthrachinongruppe* (2) im Zusammenhange mitgetheilt. Er giebt folgende Zusammenstellung der gegenwärtig bekannten *Oxyanthrachinone* :

(1) Ann. Chem. **183**, 145. — (2) Liebermann, Jahresber. f. 1872, 480; Liebermann und Troschke, Jahresber. f. 1875, 450; Liebermann und O. Fischer, daselbst, 452 u. 454; Liebermann und Giesel, daselbst 454; Liebermann, daselbst, 456.

Zahl der Hydr-oxyle	Die Hydroxyle befinden sich		
	in einem Kern	in beiden Kernen gleichmäßig	in unbekannter Stellung
1	Oxyanthrachinon Erythroxyanthrachinon		
2	Alizarin Chinizarin Xanthopurpurin (1)	Anthraflavon (2)	Isoalizarin Anthraflavinsäure Isoanthraflavinsäure Frangulinsäure Chrysazin
3	Purpurin		Isopurpurin Oxychrysazin Flavopurpurin
4		Rufiopin Anthrachryson	Pseudopurpurin
6		Rufigallussäure	

Die zwischen den einzelnen Gliedern bekannten Uebergänge stellt Liebermann in folgender Tabelle dar, in der die Pfeile die Zahl und Richtung der hervorgebrachten Umwandlung angeben:

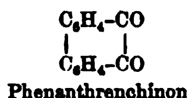


(1) An anderen Stellen Purpuroxanthin genannt. — (2) Nach Rosenstiehl (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 946) ist das Anthraflavon ein Gemisch zweier Isomeren $C_{14}H_8O_4$, welche mit Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäure, das eine auch mit Ulrich und Perger's Anthraxanthinsäure identisch zu sein scheinen. Beide oxydiren sich in der Kalischmelze zu $C_{14}H_8O_5$; siehe diesen Bericht S. 461.

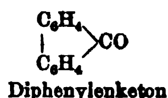
Im Einzelnen ist aus der ausführlichen Mittheilung wesentlich Folgendes nachzutragen. Das *Emodin* krystallisirt am besten aus kochendem Eisessig in seideartigen orangerothen Nadeln, welche allmählich zwischen 245 und 250° schmelzen. Es löst sich in verdünntem Ammoniak mit kirschrother Farbe.— Die zum Vergleich mit den chrysammins. Salzen näher untersuchten *tetranitrochrysophans. Salze* sind viel löslicher als die chrysamminsauren. Sie zeigen nicht den charakteristischen Metallglanz der letzteren und krystallisiren schlecht. Das Krystallwasser wurde nicht bestimmt. Das *Kaliumsalz* $C_{15}H_4(NO_2)_4O_4K_2$ (bei 120°) ist in überschüssigem kohlens. Kali schwer, in reinem Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisirt daraus in rothen dünnen, gallertartig sich ausscheidenden Nadeln. *Calciumsalz* $C_{15}H_4(NO_2)_4O_4Ca$ (bei 125°); gleicht, durch Digeriren der Säure mit einer Lösung von essigs. Kalk dargestellt und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, der vorigen Verbindung sehr, ist aber weniger löslich. Feine rothe Nadeln. *Magnesiumsalz* $C_{15}H_4(NO_2)_4O_4Mg$ (bei 160°); ziemlich schwer lösliches krystallinisches rothes Pulver. — Die Identität des *Tetranitrochrysazins* mit der *Chrysamminsäure* wurde durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung beider bestätigt. Dieselbe, von Hirschwald ausgeführt, ergab: Krystallform klinorhombisch. a : b : c = 1 : 0·90839 : 1·8363. C = 74°. Combination : $\infty P (M)$, $\infty P \infty (r)$, $P \infty (s)$. Winkel M : M (über r) 54°28, s : s 86°45', s : r 100°49'. Ausbildung: kurz prismatisch. Die Krystalle sind (obwohl nur mohnkorngrofs) sehr präcise ausgebildet. Auch die optischen Eigenschaften sind die gleichen, ebenso die Zusammensetzung und Eigenschaften der Salze. *Kaliumsalz* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4K_2$ (mehrere Tage im Exsiccator getrocknet). Grünlich metallglänzende, in kaltem Wasser äufserst schwerlösliche Krystalle. Sie erscheinen unter dem Mikroskop als grünlichgelbe, anscheinend rhombische Tafeln; liegen zwei derselben in geeigneter Richtung ihrer Axen übereinander, so erscheint der Krystall intensiv roth. *Baryumsalz* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Ba$ (bei 160°). Ziegelrothes, beim Reiben metallglänzendes Pulver. In Wasser und Alkohol fast unlöslich. *Calciumsalz* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Ca$ (bei 120°). Goldglän-

zende, in Alkohol lösliche Nadeln. Das *Magnesiumsalz* $C_{14}H_2(NO_2)_4O_4Mg + 5 H_2O$ ist das schönste unter den Salzen der Chrysamminsäure und von wahrhaft blendend rothem Metallganz. Beim Trocknen verliert es sein Wasser (vollständig erst bei 160°) und wird braun; beim Befeuchten oder Anhauchen tritt der ursprüngliche Farbenglanz wieder auf. — Zur Unterscheidung des *Oxychrysazins* von den anderen Trioxyanthrachinonen wurde die *Acetylverbindung* $C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5$ mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie bildet hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 192 bis 193°, unlöslich in kalter Natronlauge. Die (bisher nicht bekannte) *Acetylverbindung des Purpurins* krystallisirt in gelben Nadeln und schmilzt bei 190 bis 193°, die des Isopurpurins nach Perkin (1) bei 220 bis 222°. Vom Purpurin unterscheidet sich das Oxychrysazin durch die Farbe seiner Lösungen und durch das Fehlen von Absorptionsbändern im Spectrum.

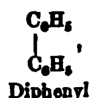
R. Anschütz und G. Schultz (2) erhielten bei der Destillation von *Phenanthrenchinon* mit käuflichem „Natronkalk aus Natrium" statt des erwarteten Diphenyls (3) *Fluoren* vom Schmelzpunkt 113°, ferner einen hochsiedenden, mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen rothen Körper und eine weifse, in Wasser lösliche, bei 150° schmelzende Substanz. Durch Erhitzen mit gewöhnlichem Natronkalk wurde das Phenanthrenchinon dagegen fast quantitativ in Diphenyl umgewandelt. Die zur Aufklärung dieses Sachverhaltes angeführte Destillation des Phenanthrenchinons mit gebranntem Kalk gab als wesentliches Product *Diphenylenketon*, das intermediäre Product zwischen Phenanthrenchinon und Diphenyl :



Phenanthrenchinon



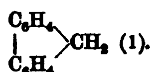
Diphenylenketon



Diphenyl

(1) Jahresber. f. 1873, 450; hier als Anthrapurpurin bezeichnet. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1400. — (3) Gräbe, Jahresber. f. 1873, 500.

daneben *Fluoren* :



Dieselben (2) beschrieben ein *Mononitrophenanthrenchinon* $C_{14}H_7(NO_2)O_2$. Dasselbe wird durch Kochen von Phenanthrenchinon mit einem Gemenge von rauchender und einer Salpetersäure von 1·4 spec. Gew. dargestellt und nach dem Ausfällen und Auskochen mit Wasser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Es bildet goldglänzende, in Eisessig schwer, in Alkohol fast unlösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 257°.

Säuren der Fettreihe.

E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli (3) theilten Ihre (4) Untersuchung über das Verhalten der *Buttersäure*, *Capronsäure*, *Bernsteinsäure* und *Oxalsäure* gegen *Salpetersäure* ausführlicher mit.

R. Fittig (5) hat in Folge einer gelegentlichen Beobachtung, wonach sich Hydrosorbinsäure und Brenzterebinsäure sehr verschieden gegen Bromwasserstoffsäure verhalten, ein genaueres Studium der Einwirkung bei 0° gesättigter *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* unter denselben Versuchsbedingungen *auf ungesättigte Säuren* unternommen, um so Anhaltspunkte zur Beantwortung der Frage zu gewinnen, ob man zur Annahme freier Valenzen in den ungesättigten Verbindungen genöthigt sei. Ueber die bisherigen, in Gemeinschaft mit mehreren Fachgenossen erhaltenen Resultate berichten wir bei den betreffenden Säuren.

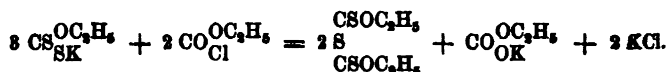
(1) Ueber das Verhältniſs dieses Kohlenwasserstoffs zum Diphenylenketon vgl. Fittig, Jahresber. f. 1873, 374; Barbier, Jahresber. f. 1874, 414 und Gräbe, daselbst, 582. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1404. — (3) Ann. Chem. 180, 207. — (4) Jahresber. f. 1874, 546. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 119 u. 1191.

H. Gal und A. Etard (1) constatirten die Bildung geringer Mengen von *Essigsäureanhydrid* bei der Destillation einer Mischung von Eisessig (2 Thl.) und Phosphorsäureanhydrid (1 Thl.). In analoger Weise läfst sich auch Benzoësäureanhydrid erhalten.

Nach einer Mittheilung von J. Kanonnikoff und M. Saytzeff (2) bildet sich *Essigsäureanhydrid* durch Einwirkung von Acetylchlorid auf krystallisirte Essigsäure.

Läfst man nach H. Backunts und R. Otto (3) auf eine Lösung der *Nitrile* in absolutem Alkohol Salzsäuregas einwirken, so werden sie leicht und glatt in *zusammengesetzte Aether* übergeführt. Noch leichter gelingt diese Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Auf diese Weise wurden die Aethyläther der Essigsäure, Propionsäure und Benzoësäure dargestellt.

Mischt man nach H. Welde (4) ungefähr äquivalente Mengen von Chlorkohlensäureäther und xanthogens. Kali (ein Ueberschufs des letztern ist vortheilhaft), so entsteht ein weifser Niederschlag, der äthylkohlens. Kali und Chlorkalium enthält und gleichzeitig eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Behandeln mit viel Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol erhält man prachtvolle gelbe, bei 55° schmelzende Nadeln des *Disulfodicarbothionsäureäthyläthers* $S\genfrac{}{}{0pt}{}{CSOC_2H_5}{CSOC_2H_5}$, welcher dem Dicarbonthionsäureäther von V. Meyer (5) analog ist. Er bildet sich wahrscheinlich nach der Gleichung :



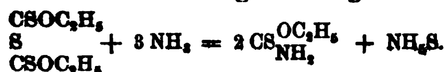
$$2\,CS\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SK} + 2\,CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{Cl} = 2\,S\genfrac{}{}{0pt}{}{CSOC_2H_5}{CSOC_2H_5} + CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{OK} + 2\,KCl.$$

Mit Kaliumäthylat behandelt liefert er $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{OC_2H_5}{SK}$ und xanthogens. Kali :

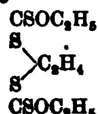
(1) Compt. rend. 82, 457; Bull. soc. chim. [2] 25, 342. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1602 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 526 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1590. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1044. — (5) Jahresber. f. 1869, 514.



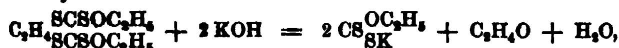
mit alkoholischer Ammoniaklösung Xanthogenamid :



Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf xanthogens. Kali erhielt Welde ferner *Xanthogensäureäthyläthylenäther* :



als ein gelbliches Oel, welches nach dem Waschen mit Wasser erstarrte und, aus Aether umkrystallisirt, schöne, stark lichtbrechende Krystalle bildete, die dem rhombischen System anzugehören scheinen und bei 42° schmelzen. Mit Kaliumäthylat zersetzt sich dieser Körper unter Bildung von xanthogens. Kali, Aethylenoxyd und Wasser :



mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Aethylenmercaptan :



Auf $CO^{OC_2H_5}_{SK}$ scheint Aethylenbromid analog einzuwirken.

Lorin (1) erwärmt zur *Darstellung concentrirter Ameisensäure* eine Mischung von trockenem ameisens. Natron mit entwässerter Oxalsäure im Wasserbade. Man erhält 94 bis 99 procentige Ameisensäure in fast theoretischer Menge, da nur anfangs eine schwache Entwickelung von Kohlenoxyd stattfindet.

Concentrirte *Ameisensäure* entwickelt nach Lorin (2) beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° Kohlensäure und Kohlenoxyd im Verhältnifs von 1 : 1·2 bis 3. Da Oxalsäure beim Erhitzen für sich gleiche Volume beider Gase entwickelt, so

(1) Compt. rend. 82, 752; Bull. soc. chim. [2] 25, 519. — (2) Compt. rend. 82, 750; Bull. soc. chim. [2] 25, 217.

stammt der Ueberschufs an Kohlenoxyd von der Zersetzung der Ameisensäure her. Dieselbe Zersetzung in Kohlenoxyd und Wasser erleidet die Ameisensäure beim Erwärmen mit 1 Mol. wasserfreiem ameisens. Kali oder Natron; sie beginnt bei 120° und ist bei 150 bis 155° regelmäfsig. Unter Entwickelung von Kohlenoxyd destillirt eine verdünnte Ameisensäure über. Sobald die Destillation aufhört, hat das zurückgebliebene Formiat das ursprüngliche Gewicht und kann zur Zersetzung einer neuen Quantität Ameisensäure dienen. Ameisens. Baryt und andere Formiate zeigen diese Eigenschaft nicht. Genau ebenso verhält sich aber die Ameisensäure gegen trockenes essigs. Kali oder Natron. Die überdestillirende Säure enthält aufser Ameisensäure auch Essigsäure.

N. Bunge (1) hat bei der *Elektrolyse* von *Ameisensäure* in wässeriger Lösung am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure mit oder ohne Beimengung von Sauerstoff erhalten. Die Volume der Gase verhalten sich wie 2 : 2 : 1. Bunge nimmt an, dafs die am + Pol frei werdende Gruppe CHO_2 sich sofort mit H_2O zu CH_2O_2 und freiem Sauerstoff umsetzt, welcher den Elektrolyten zu CO_2 und H_2O oxydirt; Er findet eine Bestätigung dieser Ansicht darin, dafs die Kohlensäure zunimmt, je mehr die Versuchsbedingungen Oxydationsvorgänge begünstigen (Verminderung der Stromstärke, Vergröfserung der Elektrodenfläche, wechselnde Dichte des Elektrolyten).

Nach J. P. Claësson (2) haben die von den Seinigen abweichenden Beobachtungen von Erlenmeyer und Lisenko (3) über die Eigenschaften des *Aethylsulfacetsäureäthers* (4) nicht in der Existenz eines isomeren Natriummercaptids, sondern darin ihren Grund, dafs entweder der zur Darstellung des Aethers verwendete Monochloressigsäureäther mit höher chlorirten Säuren verunreinigt war, oder das verwendete Natriummercaptid durch Aufnahme von Sauerstoff zersetzt wurde.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1598 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 522 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 854. — (3) Jahresber. f. 1875, 512. — (4) Daselbst, 511.

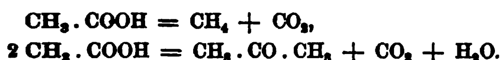
J. C. Thresh (1) machte eine Mittheilung über die Bereitung des *Liquor Ammonii acetici*.

Essigäther zerfällt nach A. Oppenheim und H. Precht (2) beim Durchleiten durch eine etwas weniger als zur dunkeln Rothgluth erhitzte eiserne Röhre ziemlich glatt in Essigsäure und Aethylen :



$$C_2H_3O . OC_2H_5 = C_2H_4O_2 + C_2H_4.$$

Acetessigäther oder Dehydracetsäure entstehen hierbei nicht. Wird die Temperatur bis zur dunkelen Rothgluth gesteigert, so treten aufserdem noch Aceton, Kohlensäureanhydrid und Methan auf :



$$CH_3 . COOH = CH_4 + CO_2,$$
$$2\,CH_3 . COOH = CH_3 . CO . CH_3 + CO_2 + H_2O.$$

A. Oppenheim und H. Precht (3) stellten neue Versuche zur Aufhellung der zwischen *Natrium* und *Essigäther* stattfindenden Reaction an. Sie fanden, dafs sich Natrium in Essigäther, der durch Destillation über etwas Phosphorsäureanhydrid von allem Alkohol befreit ist, nur sehr langsam beim Erwärmen im Wasserbade und ohne Wasserstoffentwickelung löst, was mit den Erfahrungen Ladenburg's (4) übereinstimmt. Hat die Einwirkung einmal begonnen, so setzt sie sich nun in beschleunigtem Tempo fort, weil bei der Reaction Natriumäthylat gebildet wird, welches [nicht ausschliefslich im trockenen Zustande (5)] sich mit Essigäther zu Natriumacetessigäther und Alkohol umsetzt. Aber auch jetzt entweicht kein Wasserstoff. Oppenheim und Precht erklären den Vorgang durch die Gleichungen :

1) $CH_3 . CO . OC_2H_5 + Na = NaOC_2H_5 + CH_3\text{-}\overset{|}{C}O;$

2) $CH_3 . \overset{|}{C}O + CH_3 . CO . OC_2H_5 + Na = CH_3 . CO . CHNa . COOC_2H_5 + H_2;$
Natracetessigäther

3) $H_2 + Na_2 + CH_3.CO.OC_2H_5 = CH_3CH_2 . ONa + NaOC_2H_5;$

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 781. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 325. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 318. — (4) Jahresber. f. 1870, 635. — (5) Wie bei Geuther's (Jahresber. f. 1868, 512) Beobachtung; vgl. Oppenheim und Precht, diesen Bericht : Oxyuvitinsäure.

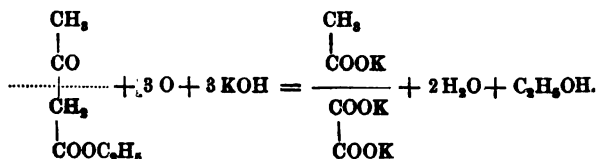
also durch die Annahme, dafs der nascirende Wasserstoff eine Acetylgruppe in eine Oxäthylgruppe umwandele. Die ganze Reaction läfst sich in der einen Gleichung :



$$4Na + 3C_2H_3O_2.C_2H_5 = C_2H_3O.CHNa.CO_2C_2H_5 + 3NaOC_2H_5$$

zusammenfassen, nach welcher man vermittelst 1 Thl. Natrium 1·41 Thl. Acetessigäther erhalten müfste. Nach dem folgenden Verfahren erhielten Oppenheim und Precht auf 1 Thl. Natrium etwa 1·5 Thl. Acetessigäther und erklären den Ueberschufs durch die gleichzeitige, aber in ihrer Wirkung untergeordnete, schon oben erwähnte Reaction zwischen Essigäther und Natriumäthylat. Natrium wird in der 10fachen Gewichtsmenge Essigäther gelöst und die noch warme Lösung in den abgewogenen, mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnten Eisessig gegossen. Das oben aufschwimmende Gemisch von Essigäther und Acetessigäther wird fractionirt destillirt. Es wurden so in wenigen Tagen fast 2 kg reinen, bei 180 bis 181° siedenden *Acetessigäthers* gewonnen. Die Dampfdichtebestimmung mit dem Hofmann'schen Apparat ergab 65·15 (berechnet 65).

Acetessigäther zerfällt nach O. Emmerling und A. Oppenheim (1) bei der *Oxydation* mit einer sehr verdünnten Lösung von übermangans. Kali (1 : 100) in Essigsäure und Oxalsäure :



$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 3O + 3KOH = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOK \\ \hline COOK \\ | \\ COOK \end{matrix} + 2H_2O + C_2H_5OH.$$

A. Oppenheim und O. Emmerling (2) haben *Acetessigsäureisobutyläther* aus Essigsäureisobutyläther in ähnlicher Weise wie Acetessigsäureäthyläther (3) dargestellt. Er bildet eine wasserhelle, schwach nach Fenchel riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·979 bei 0°, 0·932 bei 23°. Der Siedepunkt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1098. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1097. — (3) Siehe oben.

liegt zwischen 203 und 206° und läfst sich nicht völlig genau bestimmen, weil bei jeder Destillation Zersetzung unter Bildung von Dehydracetsäure eintritt. Natrium löst sich in dem Aether lebhaft auf.

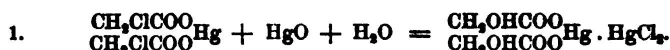
G. Schreiber (1) studirte die Einwirkung einiger *Metallbasen auf Monochloressigsäure*, um zu ermitteln, in wie weit sich die Beobachtung von Heintz (2) verallgemeinern lasse, Welcher bei Einwirkung von überschüssigem Kalkhydrat auf Monochloressigsäure fast nur Diglycolsäure erhalten hatte, während Natronhydrat die Bildung von Glycolsäure veranlafste. Schreiber versetzte die Lösung der Monochloressigsäure (bei den meisten Versuchen 25 g) sogleich mit der zur vollständigen Zersetzung hinreichenden Menge Base und erhielt sie dann 12 bis 36 Stunden am Rückflufskühler im Kochen. Es lieferte :

Lithiumoxydhydrat Diglycolsäure neben Spuren von Glycolsäure;
Magnesiumoxyd Glycolsäure (etwa 4 Thl.) und Diglycolsäure (1 Thl.);
Barytmoxydhydrat nur Diglycolsäure (3);
Strontiumoxydhydrat Diglycolsäure und sehr wenig Glycolsäure;
Thonerdehydrat nur Glycolsäure;
Zinnoxydulhydrat nur Glycolsäure;
Zinkoxyd nur Glycolsäure;
Bleioxydhydrat Glycolsäure und Diglycolsäure in ungefähr gleicher Quantität;
Quecksilberoxyd Glycolsäure und Oxalsäure;
Silberoxyd Glycolsäure und Oxalsäure.

Schreiber schliefst hieraus, dafs der Verlauf der Reaction abhängig ist von der Werthigkeit des in der Base enthaltenen Metalles und von der Löslichkeit der Base in Wasser, so dafs die in Wasser löslichen Basen von der Formel $\overset{\prime}{M}(OH)$ hauptsächlich Glycolsäure, die von der Formel $\overset{\prime\prime}{M}(OH)_2$ oder $\overset{\prime\prime}{M}O$ vorwiegend Diglycolsäure bilden. Ist die Base schwer löslich oder unlöslich, so scheint ihre Wirkung, der des Wassers gegen-

(1) J. pr. Chem. [2] 13, 436. — (2) Jahresber. f. 1861, 440. — (3) Setzt man jedoch das Barythydrat nach und nach zu (wie es Heintz beim Kalkhydrat that), so bildet sich auch ziemlich viel Glycolsäure.

über, sehr zurückzutreten, wodurch Glycolsäure entstehen muſs. Eine Ausnahme von dieser Regel macht nur das Lithiumoxydhydrat. — Im Einzelnen ist Folgendes zu berichten. Beim Kochen von Monochloressigsäure mit Quecksilberoxyd scheidet sich, während letzteres allmählich verschwindet, ein weiſses Pulver aus, das aus einem Gemisch von oxals. Quecksilberoxyd (13·5 Proc.), Quecksilberchlorür (62·5 Proc.) und Quecksilber (24 Proc.) besteht. Die von demselben getrennte Flüssigkeit liefert nach genügender Concentration eine reichliche Krystallisation eines eigenthümlichen Doppelsalzes aus glycols. Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid von der Formel $C_4H_6O_6Hg . HgCl_2$. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach gemäſs den Gleichungen :

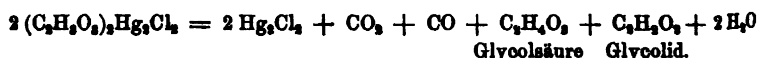


$$1.\quad \begin{matrix}CH_2ClCOO\\CH_2ClCOO\end{matrix}Hg + HgO + H_2O = \begin{matrix}CH_2OHCOO\\CH_2OHCOO\end{matrix}Hg . HgCl_2.$$



$$2.\quad 2\left(\begin{matrix}CH_2OHCOO\\CH_2OHCOO\end{matrix}Hg . HgCl_2\right) + HgO = 2\,Hg_2Cl_2 + \begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}Hg + 3\,C_2H_4O_3$$

Das erwähnte Doppelsalz bildet prismatische, farblose bis schwach gelbliche Krystalle, die sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heiſsem, sowie auch in verdünntem Alkohol lösen. Kalilauge bewirkt in der Lösung einen Niederschlag von Quecksilberoxyd, Ammoniak einen weiſsen Niederschlag von basischem Salz, salpeters. Silber einen weiſsen krystallinischen Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salpetersäure leicht löst. Das Chlor ist demnach auffallenderweise durch Silbernitrat nicht direct nachweisbar. Bei 135 bis 140° zersetzt sich das Salz unter Bildung von Wasser, Kohlensäure und Quecksilberchlorür etwa nach der Gleichung :



$$2\,(C_2H_3O_3)_2Hg_2Cl_2 = 2\,Hg_2Cl_2 + CO_2 + CO + \underset{\text{Glycolsäure}}{C_2H_4O_3} + \underset{\text{Glycolid.}}{C_2H_2O_2} + 2\,H_2O$$

Beim Kochen seiner wässerigen Lösung scheidet sich ein gelbliches Pulver ab, das aus einem Gemisch von Quecksilberchlorür, oxals. Quecksilberoxydul und oxals. Quecksilberoxyd besteht. Wird das feingeriebene Salz mit Aether digerirt, so ist es nachher in Wasser nicht mehr klar löslich, sondern es bleibt Quecksilberchlorür ungelöst. Auch die wässerige Lösung wird beim

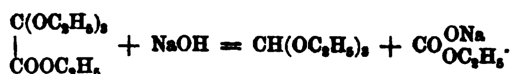
Schütteln mit Aether unter Abscheidung eines gelblichen amorphen Pulvers zersetzt; der Aether hinterläfst beim Verdunsten Quecksilberchlorid neben Spuren eines schwach sauer reagirenden Körpers. — Reibt man 1 Mol. Monochloressigsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Quecksilberoxyd trocken zusammen und erhitzt auf etwa 80°, so findet eine schwache Verpuffung statt. Die Masse erscheint jetzt feucht und besteht hauptsächlich aus Quecksilberchlorür nebst fein vertheiltem Quecksilber und Spuren von oxals. Quecksilber. Wasser entzieht ihr Glycolsäure. — Die sonst noch neu beschriebenen Salze der Glycolsäure und Diglycolsäure sollen geeigneten Ortes besprochen werden.

O. Wallach (1) macht gegentheiligen Meinungen gegenüber darauf aufmerksam, dafs in der Einwirkung von Cyankalium auf eine wässerige Lösung von Chloralhydrat (2) zwar eine Bildungsweise, aber keine zweckmäfsige Darstellungsweise der *Dichloressigsäure* vorliege. Auf Seine Veranlassung studirte F. Oppenheim die Darstellung dieser Säure aus dem Dichloressigsäureäther vermittelst des Kaliumsalzes genauer. Aus dem trockenen Kaliumsalz wird sie am zweckmäfsigsten durch Salzsäuregas in Freiheit gesetzt. Die Dichloressigsäure siedet bei 189 bis 191° und wird unterhalb 0° fest.

G. Klien (3) untersuchte die Einwirkung von *Natriumäthylat* auf *Trichloressigsäure* in der Erwartung, Triäthyloxalsäure zu erhalten, nachdem Heintz (4) aus Monochloressigsäure auf dieselbe Art Aethylglycolsäure und Schreiber (5) aus Dichloressigsäure Diäthylglyoxylsäure dargestellt hatte. Das Product bestand jedoch neben Chlornatrium und kohlens. Natron nur aus ameisens. Natron. Auf Trichloressigsäureäther wirkte Natriumäthylat in der Kälte gar nicht ein, in der Wärme unter Bildung von *dreibasischem Ameisensäureäther*, äthylkohlens. und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1212. — (2) Jahresber. f. 1873, 466. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 63. — (4) Jahresber. f. 1859, 358. — (5) Jahresber. f. 1870, 641; vgl. auch Geuther und Brockhoff, Jahresber. f. 1873, 316.

kohlens. Natron; eine Reaction, welche allerdings die Gegenwart von Wasser resp. Natronhydrat erfordert:



$$\begin{matrix} C(OC_2H_5)_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + NaOH = CH(OC_2H_5)_3 + CO\begin{matrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Nach R. Fittig (1) zersetzen sich die durch Halogene normal substituirten Fettsäuren mit Wasser weit leichter, als man gewöhnlich annimmt und als man nach den Versuchen Buchanan's (2) glauben sollte. Nach Versuchen von G. Thomson wird eine mäfsig concentrirte Lösung von *Monochloressigsäure* fast vollständig in *Glycolsäure* und Salzsäure zersetzt, wenn man sie einige Stunden am Rückflufskühler kocht. Dabei scheinen sich keine Nebenproducte, namentlich keine Diglycolsäure zu bilden.

G. Schreiber (3) hat einige neue *Salze der Glycolsäure* beschrieben. Das *Magnesiumsalz* $C_4H_6MgO_6 + 2 H_2O$ krystallisirt in äufserst feinen mikroskopischen Nadeln und erscheint nach dem Trocknen fast pulverförmig. 1 Thl. löst sich in 12·6 Theilen Wasser von 18°; in kochendem Wasser ist es viel löslicher. Das *Strontiumsalz* $(C_2H_3O_3)_2Sr + 5 H_2O$ krystallisirt in feinen mikroskopischen Nadeln. Es löst sich in 29·9 Thl. Wasser von 19°. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 180°. Das *Aluminiumsalz* krystallisirt nicht und ist sehr leicht löslich. Das *glycols. Silber* erhielt Schreiber entgegen den sonstigen Angaben wasserfrei. Es enthielt nur 1·6 Proc. hygroskopisches Wasser.

A. Cahours und E. Demarçay (4) haben die Einwirkung der entwässerten *Oxalsäure* auf Aethyl-, normalen Propyl-, Gährungsbutyl-, Gährungsamyl- und Allylalkohol untersucht und gefunden, dafs alle ein Gemenge von neutralem und saurem Oxalsäureäther liefern. Wird das Product der Destillation un-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1197. — (2) Jahresber. f. 1871, 115. — (3) In der S. 519 angeführten Abhandlung. — (4) Compt. rend. 83, 688; Chem. Centr. 1876, 714.

terworfen, so geht der neutrale Aether unzersetzt über, während der saure in Kohlensäure (nebst etwas Kohlenoxyd) und den entsprechenden *Ameisensäureäther* zerfällt. Die Menge des letzteren steigt mit wachsender Oxalsäuremenge und erreicht beim Aethylalkohol 0·28 auf 1 Thl. Oxalsäureäther (1). Benzylalkohol lieferte nur neutralen Oxalsäurebenzyläther. Isopropylalkohol verhält sich im Allgemeinen wie normaler, wird aber schwerer ätherificirt. In Betreff der Details müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Nach N. Bunge (2) wird bei der *Elektrolyse* der wässerigen Lösungen *oxals. Salze* am negativen Pole Wasserstoff abgeschieden, am positiven entweder Kohlensäure allein, oder Kohlensäure und Sauerstoff. Das Mengenverhältnifs der letzteren wechselt nach den Versuchsbedingungen; durch Verstärkung des Stromes wird der Gehalt an Sauerstoff vermehrt, durch Vergröfserung der Oberfläche der Anode, Verstärkung der Salzlösung und Erhöhung der Temperatur vermindert.

H. Beckurts und R. Otto (3) theilten Näheres über die *α-Dichlorpropionsäure* CH_3-CCl_2-COOH, aus α-Dichlorpropionitril (4) mit. Die Darstellung derselben gelingt sehr leicht und glatt, wenn man 1 Thl. des Nitrils mit 2 bis 3 Thl. einer Mischung aus gleichen Vol. Schwefelsäure und Wasser am Rückflufskühler auf ungefähr 20° erwärmt. Sobald die auf der Säure befindliche Oelschicht nicht mehr siedet, hebt man sie ab und rectificirt mit eingesenktem Thermometer. Bei Anwendung von mehr oder concentrirterer Schwefelsäure entstehen braune Zersetzungsproducte. Die α-Dichlorpropionsäure siedet unzersetzt zwischen 185 und 190° und wird noch bei —8° nicht fest. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihre Salze zersetzen sich mit Ausnahme des Silbersalzes in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht, dagegen bei höherer Temperatur sowie

(1) Nach Löwig 1 : 3. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 78 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 450 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1876. — (4) Dieser Bericht : Nitrile.

beim Erwärmen ihrer Lösung (namentlich bei Gegenwart von überschüssiger Base) unter Abspaltung von Chlormetallen. In Wasser und auch in Weingeist sind sie im Allgemeinen leicht löslich. *Kaliumsalz* $C_3H_3Cl_2O_2K + 6H_2O$. Glänzende Nadeln oder Büschel, die sich schon bei 60 bis 70° zersetzen. *Ammoniumsalz* $C_3H_3Cl_2O_2(NH_4)$. Dünne, weiſse, fettglänzende Blättchen. *Calciumsalz* $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Ca + 3H_2O$. Weiſse, garbenförmig vereinigte Nadeln von Glasglanz bis Seidenglanz. Wird erst bei 120° zersetzt. *Baryumsalz* $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Ba + H_2O$. Glashelle rhombische Tafeln, die bei 80° ihr Krystallwasser verlieren und undurchsichtig werden. *Silbersalz* $C_3H_3Cl_2O_2Ag$. Schwer lösliche kleine weiſse Nadeln. Fällt aus der concentrirten wässerigen Lösung der Säure durch Silberlösung. Das trockene Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald, unter Abscheidung von Chlorsilber. *Zinksalz* $(C_3H_3Cl_2O_2)_2Zn + H_2O$. Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, die bei 60° ihr Krystallwasser verlieren und sich bei 80° zersetzen. Die Aether der α-Dichlorpropionsäure werden durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Lösung der Säure in den betreffenden Alkoholen dargestellt. *Methyläther*; farblose, obstartig riechende, bei 143 bis 144° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. Der *Aethyläther* siedet bei 156 bis 157° und kann auch aus α-Dichlorpropionitril durch Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure erhalten werden. *Allyläther*; schwach gelbliche Flüssigkeit von obstartigem und zugleich an Allylverbindungen erinnerndem Geruche, bei 176 bis 178° unter Salzsäureabspaltung siedend. *Isobutyläther*; angenehm ananasartig riechende Flüssigkeit, die ebenfalls nicht völlig unzersetzt bei 183 bis 185° siedet. Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure wird die α-Dichlorpropionsäure analog der α-Dibrompropionsäure (1) leicht in Propionsäure übergeführt. Die wässerige Lösung von α-dichlorpropions. Silber scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Kochen in wenigen Minuten

(1) Philippi und Tollens, Jahresber. f. 1873, 549.

alles Silber als Chlorsilber aus, die Flüssigkeit enthält *Monochloracrylsäure* $C_3H_3ClO_2$:



$$C_3H_3Cl_2O_2Ag = C_3H_3ClO_2 + AgCl.$$

Das *Calciumsalz* derselben $(C_3H_2ClO_2)_2Ca + 7\,H_2O$, bildet kleine, sehr leicht lösliche Nadeln. Auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Dichlorpropionsäure mit 2 bis 3 Mol. Kalihydrat tritt die Hälfte des Chlors als Chlorkalium aus, die Lösung enthält dann monochloracryls. Kalium. Kocht man eine wässerige Lösung von α-Dichlorpropionsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd, so entsteht Essigsäure nach der Gleichung :



$$C_3H_3Cl_2O_2Ag + 2\,Ag_2O = 2\,AgCl + 2\,Ag + CO_2 + C_2H_3O_2Ag.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint sich aufserdem Carbacetoxylsäure zu bilden.

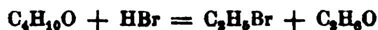
H. Vohl (1) widerlegt die Angabe von Hilger (2), dafs die bei der Gährung des *Inosits* entstehende *Milchsäure* Paramilchsäure sei. Sie ist mit der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure identisch.

Klimenko (3) hat, in Uebereinstimmung mit Erlenmeyer's (4) Angaben, aus *fleischäthylenmilchs. Zink* durch Zersetzen mit Alkohol nicht das schwierig krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz der Fleischmilchsäure von Wislicenus erhalten; doch hat Er das erwähnte Salz aus gewöhnlichem milchs. Zink vermittelst Alkohol dargestellt. Die Bildung dieses Salzes ist nach Klimenko (5) durch eine Beimengung von Milchsäureanhydrid (welches unkrystallinische Salze (? *S.*) liefert) bedingt, oder durch Mangel an der entsprechenden Wassermenge, welche zur Bildung eines krystallinischen Salzes von bestimmtem Wassergehalt nöthig ist.

Brom wirkt, nach E. Klimenko (6), auf *Milchsäure* in der Kälte nicht ein; beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade entweicht nur wenig Bromwasserstoff und zugleich das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 984. — (2) Jahresber. f. 1871, 799. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1604 (Corresp.). — (4) Jahresber. f. 1871, 567. — (5) Jahresber. f. 1869, 533; f. 1873, 556 u. 560. — (6) J. pr. Chem. [2] 13, 98; Am. Chemist 7, 48.

meiste Brom (1). Läfst man aber in Milchsäure, welche in dem doppelten Volum Aether gelöst ist, Brom eintropfen, so beginnt bald eine lebhafte Reaction, die durch Abkühlen zu mäfsigen ist. Nach dem Eintragen von 2 Mol. Brom wird so lange am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis die zurückfliefsende Flüssigkeit gelblich gefärbt ist. Dabei entweicht viel Bromwasserstoff. Bei der nun folgenden Destillation gehen reichliche Mengen Aethylbromid über. In dem Rückstande bilden sich beim Stehen Krystalle; setzt man Wasser hinzu, so scheidet sich ein dickes Oel aus, das nach einiger Zeit ebenfalls krystallinisch erstarrt. Die Krystalle besitzen einen starken stechenden Geruch und werden durch Waschen mit Wasser, Abpressen und Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol gereinigt. Sie reagiren dann neutral, riechen angenehm aber zugleich stechend und entsprechen der Formel $C_5H_5Br_3O_3$. Sie lösen sich in Wasser nicht, in kaltem Alkohol sehr wenig, in heifsem viel leichter und krystallisiren daraus beim Erkalten in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 97° und Erstarrungspunkt 90°. Aus Aether, welcher reichliche Mengen der Verbindung löst, krystallisirt dieselbe in grofsen, rhombischen, an den Ecken zugespitzten Säulen. Kalilauge zersetzt die Krystalle allmählich schon in der Kälte unter Bildung von Bromoform. Natrium entzieht ihrer wässerigen Lösung alles Brom, der ätherischen nur einen Theil. Klimenko stellt die Bildung der Verbindung, welche Er (2) später als identisch mit dem aus Lactid und Bromal entstehenden *Lactidbromal* erkannte, durch folgende Gleichungen dar :



$$C_4H_{10}O + HBr = C_2H_5Br + C_2H_6O$$



$$C_2H_6O + 4Br_2 = C_2HBr_3O + 5HBr$$



$$C_2HBr_3O + C_3H_4O_2 = C_5H_5Br_3O_3$$



Bromal Lactid (3).

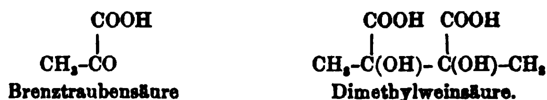
(1) Vgl. Grimaux, Jahresber. f. 1874, 583. — (2) Dieser Bericht S. 477. — (3) Durch die wasserentziehende Wirkung des Bromwasserstoffs aus Milchsäure entstanden.

C. Boettinger (1) hat gefunden, dafs die *Brenztraubensäure* bei der Zersetzung ihres Silbersalzes durch Schwefelwasserstoff in *Schwefelmilchsäure* $C_3H_6SO_2$ übergeht. Auf nachstehende Art erhält man aus 20 g Brenztraubensäure 7 g reine Schwefelmilchsäure. Das mit Hülfe von Silberoxyd dargestellte brenztraubens. Silber wird, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die mit dem Reagens gesättigte Flüssigkeit 8 Tage unter Luftabschlufs sich selbst überlassen. Dann wird filtrirt und das Filtrat durch Destillation concentrirt. Hierbei geht Essigsäure über. Die rückständige, von abgeschiedenem Schwefel (und Schwefelsilber) abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der ölige Aetherrückstand, in dünner Schicht ausgebreitet, verwandelt sich innerhalb 14 Tagen in eine fettig anzufühlende Krystallmasse von Schwefelmilchsäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Die Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in gehäuften, rechtwinkeligen, durchsichtigen Platten. Sie löst sich in heifsem Wasser ungemein leicht, in kaltem viel schwerer. Sehr schwer löst sie sich in verdünnter Schwefelsäure und krystallisirt daraus in prismatischen Nadeln, vom Schmelzp. 141°. Diese Eigenschaften der Schwefelmilchsäure werden durch die geringsten Verunreinigungen, der Schmelzpunkt auch durch Feuchtigkeit, beträchtlich modificirt. Die mit Ammoniak nahezu neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid in Wasser vollkommen unlösliche, in Säuren lösliche Niederschläge; die verdünnte Lösung der freien Säure einen eben solchen mit Mercuronitrat, keine, resp. wieder verschwindende Fällungen mit Bleiacetat und Quecksilberchlorid. Bei der *Oxydation* mit verdünnter Chromsäurelösung erfolgt zuerst unter geringer Erwärmung Schwefelabscheidung, dann beim Kochen Bildung von Schwefelsäure, Essigsäure und Kohlensäure. Die Constitution der Säure ist hiernach CH_3-CH(SH)-COOH (2). Eine der Zersetzung der Milchsäure

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 404, 804 und 1061. — (2) Vgl. Böttinger, Jahresber. f. 1875, 526.

durch Schwefelsäure analoge Reaction hervorzurufen gelang nicht. — Leitet man Schwefelwasserstoff in reine Brenztraubensäure, so entsteht nicht Schwefelmilchsäure, sondern es scheidet sich ein weifser Körper in solcher Menge aus, dafs die ganze Flüssigkeit sich in einen dicken Brei verwandelt. Nach dem Waschen mit Aether und Trocknen im Exsiccator besitzt er die Formel $C_6H_8SO_5 = C_3H_4O_3 + C_3H_4SO_2$. Er beginnt bei 87⁰ unter Zersetzung zu schmelzen, indem eine in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz zurückbleibt. Beim Aufbewahren in einer gut schliefsenden Flasche verwandelt sich der Körper innerhalb 8 Tagen unter Schwefelwasserstoffentwickelung in ein Oel. Läfst man den in Brenztraubensäure durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung, oder setzt man das Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, so löst er sich wieder auf, indem wahrscheinlich Schwefelmilchsäure entsteht. Leichter bildet sich diese aus dem festen Körper durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure.

C. Boettinger (1) fand die Formel CH_3-CO-COOH der *Brenztraubensäure* durch zwei weitere Reactionen bestätigt, nämlich durch die Einwirkung von *Zink* und von *Blausäure* auf Brenztraubensäure. Behandelt man eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure mit granulirtem Zink (und etwas Salzsäure) oder mit Zinkstaub, so entsteht eine Säure, welche zur Brenztraubensäure in derselben Beziehung steht, wie das Pinakon zum Aceton, die *Dimethylweinsäure* :



Das *Zinksalz* derselben scheidet sich während der Reaction als ein weifser, in kaltem Wasser ganz unlöslicher Körper aus, während das Zinksalz der gleichzeitig sich bildenden *Milchsäure* und ein Salz, welches der modificirten Brenztraubensäure anzu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1064 und 1621.

gehören scheint und sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung abscheidet, in Lösung bleibt. Die *Dimethylweinsäure* ist zweibasisch. Das *saure Kalisalz* löst sich sehr schwer in kaltem, schwer in heifsem Wasser. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in sechsseitigen, auf einander gehäuften, harten und durchsichtigen Blättchen ab. Es ist wasserfrei. Das *neutrale Kalisalz* ist in heifsem und kaltem Wasser viel leichter löslich und bildet wasserfreie Nadeln. Seine verdünnte Lösung giebt mit Chlorbaryum einen in kaltem Wasser aufserordentlich schwer löslichen, mit Chlorcalcium einen in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Durch sehr allmähliches Mischen des neutralen Kalisalzes mit Chlorbaryum erhält man das *Barytsalz* in prismatischen, zu Rosetten gruppirten Nadeln. Es enthält $3^1/_2$ Mol. Wasser und verliert dasselbe bei 180 bis 200°. Das *Magnesiumsalz* ist löslich. Das *neutrale Kupfersalz* löst sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren und Ammoniak. Das *Bleisalz* ist in Wasser unlöslich. Mit Quecksilberchlorid giebt das Kalisalz eine Fällung. — Läfst man Brenztraubensäure mit überschüssiger höchst concentrirter Blausäure und einigen Tropfen concentrirter Salzsäure längere Zeit stehen, so bildet sich ein Cyanadditionsproduct, welches man der Flüssigkeit mit Aether entziehen kann. Der Aetherrückstand krystallisirt nicht; seine wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag, entwickelt aber beim Kochen mit Alkalien Ammoniak. Erwärmt man ihn zwei Tage lang mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich unter beständiger Kohlensäureentwickelung gewöhnliche *Milchsäure*. Als Boettinger ein Gemenge von grofsen Quantitäten Brenztraubensäure, absoluter Blausäure und Salzsäure direct auf dem Wasserbade erhitzte, erfolgte eine ungemein heftige Reaction. Aus dem Product konnte durch Ausschütteln mit Aether gewöhnliche *Brenzweinsäure* und eine zweite Säure isolirt werden, welche später (1)

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1823.

als *Mesaconsäure* erkannt wurde. — Boettinger erwähnt bei dieser Gelegenheit eines eigenthümlichen Doppelsalzes von der Formel $(C_3H_3O_3)Ca(CHO_2) + CaCl_2 + 10 H_2O$.

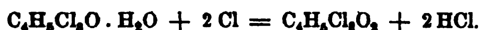
C. Boettinger(1) versuchte Seine (2) theoretischen Beobachtungen über die Bildung von *Brenzweinsäure* und *Uvinsäure* aus *Brenztraubensäure* durch Darstellung von Verbindungen der Brenztraubensäure mit Aldehyd zu bestätigen, ohne jedoch Erfolg zu erzielen. Dagegen scheint Zusatz von Aldehyd die genannte Zersetzung der Brenztraubensäure zu befördern. Für die nicht flüchtige syrupöse Brenztraubensäure, deren Salze nicht krystallisiren, stellte Boettinger eine Constitutionsformel auf, ohne sie indefs zu begründen. Bezüglich der *Uvitonsäure* fand Derselbe, dafs diese schon beim Stehen an der Luft und vollständig bei fortgesetztem Behandeln mit Barythydrat in Uvitinsäure übergeht. Die einzigen und wahren Zersetzungsproducte der Brenztraubensäure seien daher Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Uvitinsäure : $6 C_3H_4O_3 = C_9H_8O_4 + 2 C_2H_2O_4 + 2^1/_2 C_2H_4O_2 + H_2O$.

E. Erlenmeyer (3) beobachtete, dafs eine in einer zugeschmolzenen Röhre befindliche Lösung von *butters. Kalk*, welche im Laufe von 10 Jahren vielleicht 30 bis 40 mal erhitzt worden war, um die Ausscheidung des Salzes in der Hitze zu demonstriren, diese Erscheinung nicht mehr zeigte. Er fand, dafs etwa $^1/_{12}$ bis $^1/_{10}$ des Salzes in *isobutters. Kalk* übergegangen war. Dieselbe Umwandlung durch achttägiges Kochen einer Lösung von butters. Kalk zu bewirken, gelang nicht.

K. Garzarolli-Thurnlak (4) erhielt durch Einleiten von Chlor in mit dem doppelten Gewicht warmen Wassers vermischtes *Butylchloralhydrat* oder durch Erwärmen desselben mit chlors. Kali und Salzsäure eine *Trichlorbuttersäure*, welche

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 886. — (2) Jahresber. f. 1874, 582. — (3) Ann. Chem. 181, 126. — (4) Ann. Chem. 182, 181.

mit der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butylchloralhydrat entstehenden, von Judson (1) als Trichlorcrotonsäure (2) beschriebenen Säure identisch ist :



$$C_4H_5Cl_3O . H_2O + 2 Cl = C_4H_5Cl_3O_2 + 2 HCl.$$

Die durch Waschen mit Wasser gereinigte Säure bildete ein Oel, welches auch nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. In einer Kältemischung wurde die Säure fest, durch sehr geringe Mengen Wasser aber wieder flüchtig. Sie war nicht unzersetzt destillirbar. Das *Bleisalz* $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Pb$ wurde durch Neutralisiren der ätherischen Säurelösung mit Bleicarbonat dargestellt. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Lösung in seideglänzenden Drusen, aus Wasser in kleinen glänzenden Nadeln. Es ist auch in Alkohol löslich. Auch das Bleisalz der mittelst Salpetersäure dargestellten Säure war wasserfrei (3). Das *Calciumsalz* $(C_4H_4Cl_3O_2)_2Ca$ wurde auf analoge Art erhalten; bei sehr langsamem Verdunsten der verdünnten ätherischen Lösung scheidet es sich in Drusen, sonst als weiche weiße Masse ab. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* $C_4H_4(NH_4)Cl_3O_2$, aus dem Bleisalz durch Ammoniumcarbonat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in büschelförmigen Krystallen. In Aether ist es weniger löslich, als in Wasser und Alkohol.

W. Markownikoff (4) beschreibt den *Cyanbuttersäureäther*, welcher beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von reinem, bei 177·9 bis 178·8° (corr.) siedendem Brombuttersäureäther mit Kaliumquecksilbercyanid auf 130° neben der Verbindung $HgK_2Cy_2Br_2$ entsteht, als farblose, aromatisch und gewürzhaft riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 208·4 bis 209·4° (corr.) bei 752 mm Druck. Bei gewöhnlicher Temperatur ist

(1) Jahresber. f. 1870, 664. — (2) Vgl. Pinner, Jahresber. f. 1875, 478. — (3) Im Widerspruch mit Judson's Angabe. — (4) In der S. 543 angeführten Abhandlung.

sein spec. Gew. kleiner als 1, bei 0° 1·009. Aus Bromisobuttersäureäther (Siedepunkt 160°, 163·6° corr.) scheint auf dieselbe Art Cyanisobuttersäureäther nicht zu entstehen.

S. Prschibiteck (1) hat aus dem Propylaldehyd mittelst Blausäure und Salzsäure *α-Oxybuttersäure* CH_3-CH_2-CH(OH)-COOH dargestellt. Diese Entstehungsweise bestätigt die bereits von Markownikoff (2) festgestellte Structur dieser Säure.

Methacrylsäure $C_4H_6O_2$ löst sich nach L. Paul (3) schon bei 0° in rauchender *Bromwasserstoffsäure* leicht auf. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung eines krystallisirten Additionsproductes fast gleichzeitig mit der eines durch Polymerisirung gebildeten dicken Oeles, welches neben Schwefelsäure und Kalihydrat zu einer amorphen harzähnlichen Masse erstarrt. Glatter verläuft die Einwirkung der rauchenden *Jodwasserstoffsäure*. Die Methacrylsäure löst sich darin ebenfalls bei 0° leicht auf und nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung großer, farbloser (rhombischer ?) Prismen von *Jodisobuttersäure* $C_4H_7JO_2$, welche bei 37° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird die Methacrylsäure in der Kälte sehr leicht und vollständig in *Isobuttersäure* verwandelt. — *Crotonsäure* und *Isocrotonsäure* lösen sich nach A. Alberti (4) in rauchender *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure* augenblicklich auf und aus der Lösung scheiden sich nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 0° die Substitutionsproducte der Buttersäure ab. Die Crotonsäure liefert hierbei mit Jodwasserstoffsäure, wie schon Hemilian (5) fand, gleichzeitig zwei isomere *Jodbuttersäuren*, von denen die eine fest ist, schön krystallisirt und bei 110° schmilzt; mit Bromwasserstoff entsteht ein flüssig bleibendes Product. Die Isocrotonsäure liefert mit beiden Säuren flüssige Producte, welche einheitlich zu sein scheinen. Durch die Ein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1812 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1870, 658. — (3) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 122. — (4) Fittig, daselbst, 1194. — (5) Jahresber. f. 1874, 594.

wirkung von Alkalien auf die Additionsproducte der Crotonsäure hat schon Hemilian isomere Oxybuttersäuren erhalten. Nach Alberti's Meinung verläuft diese Reaction schwerlich glatt, da das aus Crotonsäure mit Bromwasserstoff erhaltene Product schon beim Kochen mit Wasser viel Crotonsäure rückbildet. Das aus Isocrotonsäure erhaltene Additionsproduct lieferte, in der von Hemilian angegebenen Weise behandelt, ein schön krystallisirendes *Zinksalz der festen Crotonsäure* $(C_4H_5O_2)_2Zn + 2H_2O$, aber keine Oxybuttersäure. Die Isocrotonsäure wird also durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff in Crotonsäure verwandelt. Dafs die gleiche Umwandlung, wie Hemilian fand, durch blofses Erhitzen stattfindet, bestätigte Alberti, doch konnte Er eine *vollständige* Umwandlung nicht erzielen. — Die Additionsproducte beider Crotonsäuren werden durch Natriumamalgam leicht und vollständig in normale Buttersäure übergeführt, während die Crotonsäuren selbst bei mehrtägigem Erwärmen mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade unverändert bleiben. — Alberti constatirte ferner die von Sarnow (1) bezweifelte Identität der Chlorcrotonsäure aus Trichlorbuttersäure (2) mit der aus Acetylessigäther entstehenden.

Th. Morawski (3) fand bei einer genaueren Vergleichung der aus Mesaconsäure und aus Citraconsäure durch das Zwischenglied der Dibrombrenzweinsäure entstehenden *Monobromcrotonsäuren* die schon früher (4) vermuthete Identität beider bestätigt. Beide Säuren geben dieselben, nachstehend beschriebenen Salze. Das *Calciumsalz* $(C_4H_4BrO_2)_2Ca + 3H_2O$ ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in heifsem viel reichlicher als in kaltem. Es bildet lockere krystallinische Aggregate, mitunter Nadeln. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure nur sehr langsam, schnell und vollständig bei 100°. Das *basische*

(1) Jahresber. f. 1872, 511. — (2) Vgl. Pinner, Jahresber. f. 1875, 478. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 89. — (4) Jahresber. f. 1875, 544.

Kupfersalz $(C_4H_4BrO_2)_2Cu + Cu(OH)_2$ wird durch Fällung a
hellblauer, in Wasser merklich löslicher Niederschlag erhalte
Das *Cadmiumsalz* krystallisirt aus concentrirten Lösungen i
glänzenden (wasserhaltigen?) Prismen. Bei 100° getrocknet i
es wasserfrei. Von der aus Citradibrombrenzweinsäure entst
henden Monobromcrotonsäure wurde noch das *Baryumsalz*, we
ches leicht lösliche, krystallwasserhaltige Prismen bildet, und da
Ammoniaksalz dargestellt. Letzteres entspricht der Form
$C_4H_4BrO_2NH_4 + C_4H_5BrO_2$ und verflüchtigt sich im Vacuu
neben Schwefelsäure allmählich. Lösliche Salze beider Säure
gaben mit Eisenchlorid hell fleischfarbene Niederschläge. Mo
rawski bestätigte ferner die von Gottlieb (1) ausgesproche
Vermuthung, daſs die von Ihm (Gottlieb) aus Trichlorbutte
säure durch Reduction erhaltene *Monochlorcrotonsäure* mit de
von Swarts aus Citradichlorbrenzweinsäure durch Basen darge
stellten Monochlorcrotonsäure identisch sei. Von ersterer Säure
beschreibt Er folgende neue Salze. Das *Calciumsalz* $(C_4H_4ClO_2)_2Ca$
$+ 3 H_2O$ scheidet sich aus der kalten Lösung durch Verdunste
in lockeren Efflorescenzen, aus der heiſs concentrirten Lösung
beim Erkalten in deutlichen seideglänzenden Nadeln aus. E
ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Krystallwasse
entweicht schon im Vacuum über Schwefelsäure. Das *basisch*
Kupfersalz $(C_4H_4ClO_2)_2Cu + Cu(OH)_2$, durch Zersetzung de
vorigen mit Kupferchlorid dargestellt, bildet ein hellblaues, i
Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Das *Kaliumsalz* $C_4H_4ClO_2K$
$+ H_2O$ wird aus der alkoholischen Lösung als krümliche,
undeutlich krystallinische Masse erhalten. Noch undeutliche
krystallisirt das sehr leicht lösliche *Natriumsalz*; mit Eisenchlo-
rid giebt seine Lösung einen hellfleischrothen Niederschlag. Der
Aethyläther $C_4H_4Cl(C_2H_5)O_2$, mittelst Salzsäuregas nach bekann-
ter Methode dargestellt, ist eine angenehm obstartig riechende
Flüssigkeit vom Siedepunkte 155 bis 158° und geringer Löslich-

(1) Jahresber. f. 1875, 581.

lich in Wasser. Die Säure von Swarts gab dasselbe Calcium-, Kupfer- und Eisensalz, sowie ein mit dem Gottlieb'schen identisches Barymsalz. Ihren Schmelz- und Erstarrungspunkt hat Morawski schon früher (1) angegeben. Auch von der *Dichlorcrotonsäure* Gottlieb's (1) beschreibt Morawski einige neue Salze. Das *Kaliumsalz* $2\,C_4H_3Cl_2O_2K + H_2O$ scheidet sich aus der sehr concentrirten Lösung in schönen grofsen rhomboëdrischen Krystallen aus. Das *Ammoniumsalz* ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich. Ueber Schwefelsäure trocknet seine Lösung zu einer wasserfreien krystallinischen Masse ein. Das *Barymsalz* ist ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig. Das *Kupfersalz* $(C_4H_3Cl_2O_2)_2Cu$ ist von intensiv grüner Farbe. Es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heifsem noch viel weniger und sheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in wasserfreien krystallinischen Krusten ab.

A. Claus (2) untersuchte im Anschlufs an frühere Untersuchungen in Gemeinschaft mit Beuttel das Verhalten des *Monochlorcrotonsäureäthers* gegen *Cyankalium*. Man stellt diesen Aether (3) am besten so dar, dafs man in eine alkoholische Lösung von Butylchloral (sogenanntem Crotonchloral) nach und nach genau 2 Mol. fein gepulvertes Cyankalium einträgt und dann mit Wasser destillirt. Der durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Aether wurde mit 1, 2 und 3 Mol. chemisch reinen Cyankaliums in alkoholischer Lösung theils in zugeschmolzenen Röhren, theils in offenen Gefäfsen behandelt. Ein zur directen Untersuchung geeignetes cyanhaltiges Product konnte nicht isolirt werden; durch Kochen der vom Chlorkalium abfiltrirten Lösung mit Kalihydrat wurden in allen Fällen zwei Säuren erhalten, deren Mengenverhältnifs je nach der Quantität des angewendeten Cyankaliums variirte. Die Trennung beider wird am besten dadurch bewirkt, dafs ihre ätherische Lösung verdunstet und der syrupdicke Rückstand (welcher an sich in Aether wie-

(1) Jahresber. f. 1875, 582. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 223. — (3) Wallach und Böhringer, Jahresber. f. 1873, 468.

der leicht löslich ist) einige Stunden auf dem Wasserbad e wärmt wird. Er ist dann in Aether nicht mehr völlig lösli Der lösliche Theil besteht aus einer zweibasischen Säure C_5H_6O welche aus der Chlorcrotonsäure durch Substitution des Chl atoms durch Carboxyl entstanden ist; der unlösliche stellt e weifses feinkörniges Pulver dar. Sobald man dieses mit Wa ser befeuchtet, wird es wieder in Aether löslich und beim Ve dunsten hinterläfst die ätherische Lösung *Tricarballylsäu* Dieses eigenthümliche Verhalten ist bisher unerklärt, da die T carballylsäure auch durch tagelanges Erhitzen auf dem Wass bade nicht wieder in das in Aether unlösliche Product überg führt werden kann. Claus schliefst aus den bisherigen Ve suchen, dafs der Einführung von Cyangruppen in Verbindung der fetten Reihe sich besonders dann Schwierigkeiten entgeg zustellen scheinen, wenn sich mehrere Cyangruppen an ein u dasselbe Kohlenstoffatom anlegen würden. Der Versuch, dies Schlufs noch an dem Verhalten der Trichloressigsäure od ihres Aethers zu Cyankalium zu verificiren, scheiterte an d stets unter Chloroformbildung eintretenden Spaltung.

H. Brunner und R. Brandenburg (1) fanden in dem Saft unreifer (Mitte Juni gepflückter) Trauben *Bernsteinsäure* auf.

G. J. W. Bremer und J. H. van't Hoff (2) haben die bei der Reduction der Rechtsweinsäure neben Rechtsäpfelsäure (3) entstehende *Bernsteinsäure* in optischer Beziehung untersucht und sie, in Uebereinstimmung mit Ihren theoretischen Ansichten, völlig inactiv gefunden.

J. Remsen (4) machte weitere Mittheilung über das Verhalten der aus *Bernsteinsäureäther* durch *Kalium* entstehenden Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$ (5) gegen Phosphorchlorid, ohne jedoch etwas Näheres über die hierbei entstehenden Körper anzugeben.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 982. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 215. — (3) Bremer, Jahresber. f. 1875, 538. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 8. — (5) Jahresber. f. 1875, 537.

Wir verschieben daher die Berichterstattung bis zur weiteren Vervollständigung Seiner Angaben.

A. Orlowski (1) stellt *Mono-* und *Dibrombernsteinsäure* dar, indem Er Brom auf Bernsteinsäure bei Abwesenheit von Wasser einwirken läfst.

G. Schreiber (2) berichtete über einige neue Salze der *Diglycolsäure*. Das *Lithiumsalz* $C_4H_4O_5Li_2 + 5H_2O$ krystallisirt aus nicht zu concentrirter Lösung in kleinen wasserhellen Krystallen, aus syrupöser Lösung in concentrisch gruppirten Nädelchen, die unter dem Mikroskop als prismatische Blättchen erscheinen. Es löst sich in 2·2 Thl. Wasser von 18·5°. Es ist auch in verdünntem Alkohol löslich, nicht in absolutem, der aus der concentrirten wässerigen Lösung Krystallwarzen $C_4H_4O_5Li_2 + 2^1/_2 H_2O$ abscheidet. Ein *saures Baryumsalz* $C_8H_8O_{10}Ba$ (3) wurde nur einmal in kleinen, durchsichtigen, körnigen und harten Krystallen beobachtet. Das *Strontiumsalz* $C_4H_4O_5Sr + 4H_2O$, erhielt Schreiber in kleinen wasserhellen, nicht verwitternden Krystallen mit 4 Mol. H_2O (4), welche erst bei 240° vollständig entwichen.

G. Schreiber (5) liefs im Anschlufs an Seine (5) Versuche über die Einwirkung von Metallbasen auf Monochloressigsäure eine überschüssige Lösung von frisch bereitetem *Calciumsulfhydrat* auf *Monochloressigsäure* einwirken. Nach 8stündigem Kochen am Rückflufskühler unter Einleiten eines sehr schwachen Schwefelwasserstoffstromes wurde das überschüssige Calciumsulfhydrat durch Kohlensäure zersetzt, das Filtrat zur Krystallisation abgedampft, die ausgeschiedene Krystallmasse durch heifsen starken Alkohol von Chlorcalcium befreit und aus Wasser umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz bestand, wie erwartet, aus *thiodiglycols. Calcium* $C_4H_4SO_4Ca$ (6). Es löst sich in 48·6 Thl. Wasser von 21°, etwas leichter in kochen-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1604 (Corresp.). — (2) In der S. 519 angeführten Abhandlung. — (3) $C_8H_{10}O_{10}Ba$? S. — (4) Vgl. Heintz, Jahresber. f. 1861, 440. — (5) In der S. 519 angeführten Abhandlung. — (6) Vgl. E. Schulze, Jahresber. f. 1865, 345.

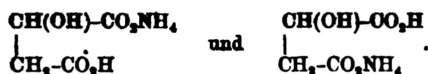
dem. Chlorbaryum erzeugt in der Lösung keine Fällung, essigs. Blei einen weifsen, beim Kochen und in Salpetersäure löslichen, salpeters. Silber einen weifsen, in Salpetersäure und auch in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Wird der Silberniederschlag mit Wasser gekocht, so ist eine nennenswerthe Bräunung nicht zu bemerken; nach Zusatz von etwas Ammoniak aber tritt der Geruch von Schwefelammonium auf und Schwefelsilber wird abgeschieden. Auch Quecksilberchlorid erzeugt in der Lösung des Kalksalzes einen weifsen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht löst. Die Mutterlauge des Kalksalzes enthält etwas *thioglycols. Kalk.*

E. Linnemann (1) theilt mit, dafs F. Loidl durch 56-stündiges Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf 100° *Aepfelsäure* erhalten habe, und ist der Ansicht, dafs diese Reaction der von Ihm (2) beobachteten Umwandlung von Acrylsäure in Hydracrylsäure und Aethylenmilchsäure entspreche. Die so erhaltene Aepfelsäure stellt einen farblosen, unschwer krystallinisch erstarrenden Syrup dar und ist optisch-inactiv. Das Kalksalz fällt beim Kochen der kalt bereiteten Lösung in mikroskopischen sechsseitigen Tafeln aus und entspricht nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $C_4H_4CaO_5$.

Die aus Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff dargestellte *Aepfelsäure* besitzt nach G. J. W. Bremer (3) das Rotationsvermögen + 3·157°, welches dem der Aepfelsäure aus Vogelbeeren (—3·299°) gleich, aber entgegengesetzt ist. Aepfelsäure aus Traubensäure ist optisch-inactiv. Das *saure Ammoniaksalz* der rechtsdrehenden Aepfelsäure hat die Rotationskraft + 7·912°, das direct dargestellte entsprechende Salz der linksdrehenden Aepfelsäure dagegen nur —5·939°. Neutralisirt man aber das saure Calciumsalz der letzteren Säure mit Ammoniak und fällt den Kalk dann genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein saures Ammoniumsalz von der Rotationskraft —7·816°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 925. — (2) Jahresber. f. 1875, 523. — (3) Bull. soc. chim. [2] 25, 6; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1594 (Corresp.).

Diese Thatsachen finden ihre Erklärung in der Existenz zweier isomerer saurer Ammoniumsalze :



M. Schmöger (1) ist von der Isobernsteinsäure (2) aus zu einer isomeren Aepfelsäure, der *Isoäpfelsäure* gelangt. Hierbei wurde von der schon von Byk (3) dargestellten *Monobromisobernsteinsäure* ausgegangen und in die Lösung dieser Säure, welche durch Erwärmen im Kohlensäurestrom möglichst von anhängender Bromwasserstoffsäure befreit war, frisch gefälltes Silberoxyd im Ueberschufs eingetragen, gelinde erwärmt und vom Bromsilber abfiltrirt. Starkes Erwärmen ist zu vermeiden, weil dabei Ausscheidung von metallischem Silber eintritt. Die vom gelösten Silber durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung enthält die noch durch eine schmierige Substanz verunreinigte Isoäpfelsäure. Man reinigt dieselbe durch Ueberführung in das Bleisalz, welches sich auf Zusatz von Bleizuckerlösung zu der wässerigen oder alkoholischen Lösung der Säure als weifser, voluminöser, schwer löslicher Niederschlag abscheidet. Ein Ueberschufs an Bleizucker bringt keinen Nachtheil, da er nicht (wie bei der Isobernsteinsäure) lösend auf den Niederschlag wirkt, sondern zur Bildung eines ebenfalls schwer löslichen basischen Salzes Anlafs giebt. Das neutrale *Bleisalz* besitzt, bei 120° getrocknet, die Formel $C_4H_4PbO_5$. Es schmilzt nicht unter Wasser (Unterschied von gewöhnlicher Aepfelsäure). Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates wird die freie *Isoäpfelsäure* $C_4H_6O_5$ krystallisirt (mono-

(1) J. pr. Chem. [2] **14**, 77. — (2) Zur Darstellung der erforderlichen *Cyanpropionsäure* wird der Chlorpropionsäureäther (50 g) zweckmäfsig mit frischem cyansäurefreiem Cyankalium (40 g), Aetzkali (20 g) und Wasser (100 bis 150 g) unter häufigem Umschütteln am Rückflufskühler gekocht. Die im Uebrigen, wie Byk [Note (3)] beschreibt, dargestellte Isobernsteinsäure wird durch das Bleisalz gereinigt, welches man aber am besten nicht durch Fällen mit Bleizuckerlösung, sondern durch Erwärmen mit kohlens. Blei darstellt und mit Weingeist auswäscht. — (3) Jahresber. f. 1870, 959.

klin?) erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und beginnt bei etwa 100° unter Gasentwicklung zu schmelzen. Die bisher dargestellten Salze (auch das saure Kalksalz) sind amorph. Die Reaction der Isobernsteinsäure gegen Chlorcalcium und Ammoniak zeigt die Isoäpfelsäure nicht. Beim Erwärmen auf 160° zerfällt sie in Kohlensäure und gewöhnliche Milchsäure, ist daher als Oxyisobernsteinsäure anzusehen.

L. Dorn (1) hat das Verhalten von *Fumarsäure* und *Maleïnsäure* gegen rauchende *Bromwasserstoffsäure* untersucht. Maleïnsäure oder deren Anhydrid löst sich in der Säure leicht auf, aber bevor noch die letzten Partikelchen derselben verschwunden sind, scheiden sich feine farblose Nadeln ab, deren Menge so rasch zunimmt, dafs nach kurzer Zeit die ganze Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt ist. Derselbe besteht aus einem Gemisch von *Fumarsäure* und *Monobrombernsteinsäure* (2) zu gleichen Mol., welches auch das angewendete Verhältnifs zwischen Maleïnsäure und Bromwasserstoffsäure sein mag. Wasser entzieht diesem Gemisch die Monobrombernsteinsäure und hinterläfst sie beim Verdunsten in gut ausgebildeten, farblosen, compacten Krystallen vom Schmelzpunkt 159°. Auf Fumarsäure wirkt rauchende Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, verwandelt sie aber beim Erhitzen auf 100° in geschlossenen Röhren in (mit der obigen identische) Monobrombernsteinsäure und zwar (entgegen den Resultaten der ersten Versuche) bei genügendem Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure (4 cbcm auf 1 g Fumarsäure) vollständig. Dagegen zerfällt reine Brombernsteinsäure beim Erhitzen mit schwächerer Bromwasserstoffsäure, leichter noch mit Wasser, wiederum in Fumarsäure und Bromwasserstoffsäure. Hiernach ist wohl auch die Angabe von Kekulé (3)

(1) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 122 und 1191. — (2) Diese war anfangs in Folge des zur Reinigung der erhaltenen Fumarsäure angewendeten Verfahrens übersehen worden. — (3) Jahresber. f. 1864, 386.

zu erklären, daſs Aepfelsäure beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure auf 100° in Fumarsäure übergehe.

H. T. Hayhurst (1) gab eine Vorschrift zur Bereitung eines moussirenden Getränkes aus Weinsäure und kohlens. Natron, sowie eines zu ähnlichem Zwecke dienenden trockenen Präparates *(effervescing granular salt of sodium tartrate)*.

A. Popoff und Pavlevski (2) haben Schröder's (3) Monochlorvaleral in *Isopropyloxyessigsäure* (4) übergeführt. Sie nehmen daher an, daſs in ersterem das Chloratom zunächst der COH-Gruppe steht.

F. Bente (5) theilte im Anschluſs an Seine (6) früheren Versuche über Darstellung der *Levulinsäure* mit, daſs sich dieselbe auch bei achttägigem Kochen von linksdrehendem Gummi arabicum mit 5 procentiger Schwefelsäure neben dem Arabinzucker von Scheibler in sehr geringer Menge bildet. — Das früher beschriebene gelbliche Silbersalz erwies sich nach der Behandlung mit Thierkohle als gewöhnliches levulins. Silber.

E. Erlenmeyer (7) erhält folgendermaſsen *Normalvaleriansäure* aus *Normalcapronsäure*. Man führt normale Capronsäure durch Erhitzen mit 1 Mol. Brom im Wasserbade in α-Bromcapronsäure über, fügt so lange kohlens. Natron zu, bis die alkalische Reaction nicht mehr verschwindet, zersetzt mit Schwefelsäure, zieht die α-Hydroxycaprylsäure (Normalleucinsäure) mit Aether aus, oxydirt nach Verjagung des Aethers mit Chromsäuregemisch und destillirt. Die im Destillat enthaltene flüchtige Säure zeigt alle Eigenschaften der Normalvaleriansäure, welche Lieben und Rossi (8) angegeben haben.

Kopp (9) hat gefunden, daſs die *Angelicasäure* aus *Römisch-Camillenöl* aus zwei isomeren Säuren $C_5H_8O_2$ besteht. Unter-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 1008. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1606 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 529 (Corresp.) — (3) Jahresber. f. 1871, 515. — (4) Jahresber. f. 1874, 547. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1157. — (6) Jahresber. f. 1875, 589. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1840. — (8) Jahresber. f. 1871, 588. — (9) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1195.

wirft man die rohe Säure wiederholt der fractionirten Destillation, so scheiden sich aus den Fractionen 181 bis 184° und 184 bis 187° bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen zum Theil schön ausgebildeter Krystalle ab, welche nach dem Abpressen zwischen Papier bei 45 bis 45·5° schmelzen und constant bei 185° (Quecksilber ganz im Dampf) destilliren. Fittig und Kopp behalten für diese Säure den Namen Angelicasäure bei. Die Fraction 187 bis 190° blieb stets flüssig. Aus den Fractionen 190 bis 200° schieden sich wiederum Krystalle aus, welche aber von den obigen verschieden sind. Sie schmelzen bei 64·5 bis 65° und sieden bei 198·5°. Diese Säure ist wahrscheinlich identisch mit Geuther's (1) Tiglinsäure und vielleicht auch mit Frankland und Duppa's (2) Methylcrotonsäure; jedenfalls ist es dieselbe Säure, in welche Demarçay (3) die Angelicasäure umgewandelt zu haben glaubt. Als Eigenschaften der Angelicasäure sind somit bisher der Schmelzpunkt der einen (45°) und der Siedepunkt der andern angegeben worden, da die früheren Siedepunktsbestimmungen (191°) unter Umständen ausgeführt sind, welche ihn zu niedrig finden lassen mufsten. Aufserdem enthält die Säure aus Römisch-Camillenöl noch eine bei etwa 160° siedende Säure (Methacrylsäure ?).

E. Demarçay (4) hält Seine früheren Angaben aufrecht, bestätigt aber auch die Existenz der beiden von Fittig und Kopp beschriebenen Säuren und findet die Erklärung dieser Thatsachen in der von Ihm gemachten Beobachtung, dafs die Säure vom Schmelzpunkt 45° durch blofses Erhitzen in die Säure vom Schmelzpunkt 64·5° übergeht. Diese Umwandlung ist vollständig bei zehnstündigem Erhitzen auf 185° am Rückflufskühler, oder bei zweistündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 300°, oder auch, wenn man eine Lösung von Angelicasäure in concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden auf 100° erwärmt. Bei freiwilligem Verdunsten der Säure aus

(1) Jahresber. f. 1870, 672. — (2) Jahresber. f. 1865, 385. — (3) Jahresber. f. 1875, 540. — (4) Compt. rend. 83, 906.

Römisch-Camillenöl erhält man ausschliefslich die bei 45° schmelzende Angelicasäure, welcher Demarçay jetzt die Formel CH_2=CH-CH(CH_3)-COOH giebt. Er bemerkt noch, dafs diese Säure klinorhombisch, die bei 64·5° schmelzende triklin krystallisirt. Gegenüber einem von Fittig und Kopp ausgesprochenen Zweifel bestätigt Er Seine (1) frühere Angabe, wonach bei der Verseifung des Römisch-Camillenöls von Alkoholen nur Butyl- und Amylalkohol erhalten werden. Aufserdem tritt noch eine kleine Menge einer, wie es scheint, campherartigen Substanz auf.

C. Boettinger (2) beobachtete, dafs *Brenztraubensäure* bei längerem (achtstündigem) Kochen am Rückflufskühler unter stetiger Kohlensäureentwicklung sich immer mehr verdickt und dunkler färbt und beim Erkalten zu einem Harz erstarrt, welches genau das Aussehen der beim Fractioniren der Brenztraubensäure bleibenden Rückstände besitzt. Kochendes Wasser entzieht demselben Brenzweinsäure, Uvinsäure und etwas Essigsäure, während der gröfste Theil ungelöst bleibt. Boettinger schliefst hieraus, dafs die bei der trockenen Destillation der Weinsäure auftretende *Pyroweinsäure* ein weiteres Zersetzungsproduct der zuerst nach der Gleichung $C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$ entstehenden Brenztraubensäure sei.

W. Markownikoff (3) gab eine vergleichende Zusammenstellung der *isomeren Pyroweinsäuren* und theilte hierbei auch Seine Versuche über die normale, inzwischen von Reboul (4) ausführlich beschriebene Pyroweinsäure mit. Zunächst werden die Versuche von Lebedeff (5), aus denen die Identität der synthetischen Säure Simpson's mit der gewöhnlichen Pyroweinsäure hervorgeht, genauer mitgetheilt. Für diese Säure ist ihr Verhalten in hoher Temperatur besonders charakteristisch. Die synthetische Säure begann bei 200° Wasser zu entwickeln; bei längerem Einhalten dieser Temperatur läfst sich alles ge-

(1) Jahresber. f. 1878, 865. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 670. — (3) Ann. Chem. 182, 324; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1439; vgl. auch daselbst, 787. — (4) Siehe den folgenden Artikel. — (5) Jahresber. f. 1875, 541.

bildete Wasser wegtreiben und bei 237 bis 238° destillirt dann der Rückstand als ölige Flüssigkeit über. Bei nochmaliger Destillation siedete dieselbe bei 244·9° (corr.) Auf diese Weise kann man aus einer kleinen Quantität Säure ganz reines Anhydrid erhalten. — *α-Isopyroweinsäure* (*Aethylmalonsäure* nach Wislicenus und Urech) (1). Wird aus Cyanbuttersäureäther (2) durch Einwirkung von Salzsäure oder besser von Kalihydrat dargestellt, da sie durch Salzsäure bei dem darauf folgenden Eindampfen zersetzt wird. Auch die wässerige Lösung zersetzt sich bei zu starkem Eindampfen unter Entwicklung von Kohlensäure und Buttersäuredämpfen. Bei langsamer Krystallisation bildet die Säure rhombische, bis 1 cm lange Prismen. Warme Lösungen oder beschleunigte Krystallisation geben federartige, dem Salmiak ähnliche Aggregate. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 111·5° und zersetzt sich bei 160° (schneller bei 170°), ohne zu sublimiren, in Kohlensäure und Buttersäure. Das *Kaliumsalz* wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Säure und Kalihydrat in kleinen, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Natriumsalz* scheidet sich aus concentrirten Lösungen in körnigen Massen ab, verwittert an der Luft und löst sich leicht in Wasser (mehr in kaltem, als in heifsem). Das *Zinksalz* $C_5H_6O_4Zn + 2^1/_2 H_2O$ ist besonders charakteristisch. Es löst sich schwer, sowohl in kaltem als auch in heifsem Wasser (1 Thl. in 456 Thl. Wasser von ?°) und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung als Krystallpulver ab, welches aus sechsseitigen oder zuweilen aus quadratischen (rhombischen?) Tafeln besteht. Im Bildungsmomente löst es sich leichter und giebt dann beim Erkalten (ebenso bei langsamer Verdunstung der kalten Lösungen) eine Krystallkruste. Das Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht und erleidet bei 150° bereits partielle

(1) Tupoleff und Markownikoff, Jahresber. f. 1872 522; Tupoleff, Jahresber. f. 1873, 578; f. 1874, 607; Wislicenus und Urech, Jahresber. f. 1873, 577. — (2) Dieser Bericht S. 531

Zersetzung (1). Der *Aethyläther* $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$, aus dem Silbersalz durch Aethyljodid dargestellt, bildet eine farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, welche nach wiederholtem Fractioniren bei 199 bis 201° (uncorr.) siedet. Beim Erhitzen auf hohe Temperatur (250 bis 350°) zersetzt er sich partiell unter Bildung von Buttersäureäther. — Die *β-Isopyroweinsäure (Dimethylmalonsäure* (2)*)* krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen, in Alkohol schwer löslichen Prismen. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, jedoch schwerer als ihre Isomeren. Gegen 120° sublimirt sie in weifsen, salmiakähnlichen Nadeln, gegen 170° beginnt sie zu schmelzen und zugleich in Isobuttersäure und Kohlensäure zu zerfallen. *Natriumsalz.* Kleine, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Nadeln. *Baryumsalz.* Dünne, sternförmig vereinigte, etwas schwerer lösliche Nadeln. *Calciumsalz.* Aehnelt dem der α-Säure. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich beim Erwärmen der Lösung aus. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es in Warzen. *Magnesiumsalz.* Strahlig-krystallinische, leicht lösliche Masse. *Zinksalz* $C_5H_6O_4Zn + 3H_2O$. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 106 Thl. Wasser und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung, ähnlich dem Zinksalze der α-Säure, in Warzen aus. Bei 150° erleidet es eine analoge Zersetzung. *Bleisalz* $C_5H_6O_4Pb + {}^1/_2 H_2O$ (auch bei 100°). Weifser Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser in Schuppen verwandelt. In kaltem und heifsem Wasser unlöslich. *Silbersalz* $C_5H_6O_4Ag_2$; wird aus dem Natronsalze in kleinen Nadeln erhalten. Es ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich und verändert sich beim Kochen nicht. Die β-Isopyroweinsäure wird von kochender verdünnter Salpetersäure nicht, von kochender Chromsäuremischung fast nicht angegriffen. Die Mutterlaugen der β-Säure enthalten noch eine andere Säure, deren Zinksalz $(C_4H_7O_3)_2Zn + 2H_2O$ mit dem der *Oxyisobuttersäure* übereinstimmt. — Die *normale Pyroweinsäure* wurde von

(1) Im Widerspruch mit der Angabe von Wislicenus und Urech. — (2) Markownikoff, Jahresber. f. 1873, 578.

J. Lermontoff aus Propylencyanür bereitet. Normales Propylenbromür (1) wirkt auf Kaliumquecksilbercyanid bei 100° nicht ein (bei 150° erfolgte eine heftige Explosion), leicht dagegen auf Cyankalium bei Gegenwart von Alkohol. Aus 35 g Bromür wurden 15 g Säure erhalten (2). Sie krystallisirt aus wässeriger Lösung sehr leicht in grofsen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkte 97·5° und Siedepunkt 215°. Nach der vergleichenden Untersuchung ihrer Salze mit denen der *Desoxyglutansäure* (3) ist sie für identisch mit dieser Säure zu halten, obwohl der Siedepunkt der letzteren bei 302° gefunden wurde (4). Das *Calciumsalz* krystallisirt in dünnen, sternförmig vereinigten Nadeln und löst sich in kaltem Wasser leichter als in heifsem. Ueber den Wassergehalt ist nichts Sicheres ermittelt. Das *Magnesiumsalz* ist leicht löslich und wird aus der sehr concentrirten Lösung zum kleineren Theil in mikroskopischen vierseitigen Tafeln erhalten, während der gröfsere Theil zu einer amorphen Masse eintrocknet. Aus heifsem verdünntem Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln. Das *Zinksalz* löst sich sehr schwer in kaltem Wasser (1 Thl. in 102 Thl. Wasser von 18°) und noch schwerer in heifsem. Die bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte Lösung scheidet beim Erwärmen mikroskopische rechteckige Tafeln mit einspringenden Winkeln an den kürzeren Seiten des Rechteckes aus. — Am Schlusse giebt Markownikoff zur leichteren Vergleichung der isomeren Pyroweinsäuren die nachstehende Tabelle :

(1) Dieser Bericht S. 342. — (2) Vgl. Reboul a. a. O. — (3) Dittmar, Jahresber. f. 1872, 520. — (4) Markownikoff sucht diese enorme Differenz durch Verschiedenheit der Destillationsbedingungen zu erklären. Vgl. übrigens Reboul a. a. O.

	Normale Säure	Gewöhnliche Säure	α-Isopyroweinsäure	β-Isopyroweinsäure
	Grofse flache Tafeln, leicht löslich in Wasser; schmilzt bei 97°, siedet bei 302° fast ohne Zersetzung.	Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser; schmilzt bei 112° und siedet gegen 200°, in Anhydrid übergehend.	Vierseitige kurze Prismen, leicht in Wasser löslich; schmilzt bei 111·5° und zerfällt bei 160°, ohne zu sublimiren.	Vierseitige kurze Prismen, leicht löslich in Wasser; schmilzt unter Zersetzung bei 170°, sublimirt bei 120°.
Calciumsalz	Leicht löslich in kaltem, schwerer in heifsem Wasser. Krystallisirt schwer.	Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt mit 2 H_2O.	Wenig in heifsem, leicht in kaltem Wasser löslich. Krystallisirt in Prismen mit 1 H_2O.	Schwieriger in heifsem, als in kaltem Wasser löslich. Krystallisirt in Warzen.
Zinksalz	Mikroskopische Zwillinge, in 102 Thl. Wasser bei 18° löslich.	Leicht löslich.	Mikroskopische sechsseitige Tafeln. Löst sich in 456 Thl. Wasser. Enthält $2^1/_2$ H_2O.	Aehnlich dem vorhergehenden. Löst sich in 106 Thl. Wasser. Enthält 3 H_2O.
Bleisalz		Weifser Niederschlag.	Weifser Niederschlag, beim Kochen körnig.	Weifser Niederschlag, beim Kochen glänzende Schuppen.

Reboul (1) hat ebenfalls die *normale Pyroweinsäure* auf demselben Wege dargestellt (2) und eingehender beschrieben.

(1) Compt. rend. 82, 1197 und 1502; Bull. soc. chim. [2] 25, 386; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 640 (Corresp.). — (2) Ueber die Darstellung macht Reboul folgende Angaben. Das normale Propylenbromid CH_2Br-CH_2-CH_2Br zersetzt sich mit Cyankalium viel leichter als das gewöhnliche. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man es mit 2 Mol. KCN und Alkohol einige Stunden am Rückflufskühler, filtrirt vom Chlorkalium, destillirt den Alkohol im Wasserbad ab, dann auf freiem Feuer, bis das Thermometer 140 bis 150° zeigt. Das so erhaltene Cyanid wird mit 2 bis $2^1/_2$ Vol. concentrirter Salzsäure gemischt, wobei starke Erwärmung und Ausscheidung von Salmiak eintritt. Zuletzt wird 1 bis 2 Stunden in geschlossenem Gefäfs auf 100° erwärmt. Man

Sie krystallisirt aus wässerigen Lösungen von passender Concentration bei langsamem Erkalten in dreieckigen Tafeln von klinorhombisch-hemiëdrischem Typus. Sie schmilzt am eingetauchten Thermometer bei 96° (corr.) und siedet bei 291° (corr. 299°). Die destillirte Säure schmolz bei 94·5°. Sehr löslich in kaltem Wasser (1 Thl. in 1·20 Thl. Wasser von 14°), in allen Verhältnissen in siedendem. Alkohol und Aether lösen sie ebenfalls sehr gut; aus Aether krystallisirt sie bei freiwilligem Verdunsten in dendritisch vereinigten Blättchen. *Barytsalz* $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$; strahlige Nadeln oder schöne achteckige (orthorhombische?) Tafeln. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert alles Wasser bei 135°. *Kalksalz* $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$; krystallisirt in Tafeln oder Prismen und löst sich in 1·7 Thl. Wasser von 16°. Es verliert bei 140° 3 Mol. Krystallwasser. *Zinksalz* $C_5H_6O_4Zn$. Wasserfreie prismatische Nadeln, selbst in siedendem Wasser wenig löslich. Es scheidet sich jedoch aus einem Gemisch der Lösungen von pyroweins. Natron und Chlorzink erst beim Kochen aus. *Kupfersalz* $(C_5H_6O_4Cu)_2 + H_2O$. Fällt aus dem Natronsalz durch Kupfervitriol und ist im Ueberschuſs davon sehr leicht, viel weniger im Ueberschuſs des Natronsalzes löslich. Prächtig grüne, zu warzigen Massen gruppirte mikroskopische Nadeln, selbst in heiſsem Wasser wenig löslich. *Bleisalz* $C_5H_6O_4Pb + H_2O$. Fällt aus Bleinitrat durch pyroweins. Natron und ist im Ueberschuſs desselben leicht löslich (weniger in überschüssigem Bleinitrat); die Lösung trübt sich jedoch nach einigen Augenblicken und scheidet einen schweren weiſsen krystallinischen Niederschlag aus. Das Bleisalz verliert selbst bei 140 bis 150° sein Krystallwasser nicht. Das *Silbersalz* $C_5H_6O_4Ag_2$ scheidet sich aus Silbernitrat auf Zusatz des Natronsalzes in der Kälte schmierig (*poisseux*), in der Siedehitze kry-

verdampft dann auf dem Wasserbad, nimmt mit Alkohol auf, filtrirt vom Salmiak und destillirt nach Zusatz von etwas überschüssigem Barythydrat (zur Vermeidung der Aetherbildung). Der Rückstand wird in Wasser gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure entfernt und das Filtrat zur Krystallisation gebracht. Aus 80 g Bromid wurden so 41 g Säure erhalten (berechnet 52 g).

stallinisch und seideglänzend aus. Aus der Lösung in siedendem Wasser wird es beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln erhalten, die sich am Lichte rasch schwärzen. *Natronsalz* $C_5H_6O_4Na_2$ (bei 150°). Löst sich in Wasser sehr leicht und fällt aus der Lösung durch Alkohol als voluminöser, dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag. Es krystallisirt über Schwefelsäure in schlecht ausgebildeten Tafeln, welche effloresciren und in diesem Zustande (nach 15 tägigem Stehen über Schwefelsäure) bei 140 bis 150° $^1/_2$ Mol. Wasser verloren. Das *saure Natronsalz* krystallisirt beim Erkalten der passend concentrirten Lösung in langen, ziemlich voluminösen prismatischen Krystallen, welche an der Luft effloresciren. Es hält noch bei 150 bis 160° 2 Mol. Wasser zurück. Gegen Alkohol verhält es sich wie das neutrale Salz. — Der *Aethyläther* $C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$ kann aus dem Chlorid durch Alkohol oder durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten werden. Farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·025 bei 21° und bei 230·5 bis 231° (corr. 236·5 bis 237°) unzersetzt siedend. Er löst sich in Wasser sehr wenig, sehr leicht in Alkohol. Das *Chlorid* $C_5H_6O_2Cl_2$, auf gewöhnliche Art erhalten, ist eine schwere Flüssigkeit von stechendem Geruch, bei 216 bis 218° (corr.) ohne merkliche Zersetzung siedend. Wasser zersetzt es in der Kälte langsam, in der Hitze schnell. Es bräunt sich am Lichte allmählich.

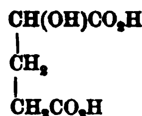
W. Dittmar (1) erinnert im Hinweis auf die vorstehend besprochene Abhandlung Reboul's an die von Ihm (Dittmar) beschriebene *Desoxyglutansäure* (2), mit welcher Reboul's Säure wahrscheinlich identisch sei (3).

C. Boettinger (4) betont die Abweichung Seiner Erfahrungen bezüglich der Löslichkeit des gewöhnlichen *brenzweins. Blei's* von den Angaben Markownikoff's (5). Seine (Boet-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1339. — (2) Jahresber. f. 1872, 519. — (3) Vgl. Markownikoff, diesen Bericht S. 546. Uebrigens finden sich in den von Dittmar, Reboul und Markownikoff beschriebenen Verbindungen vielfache Divergenzen. *S.* — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1822. — (5) Dieser Bericht S. 547. Vgl. übrigens die Angabe von Dessaignes in Gmelin, Suppl. 1112. *S.*

tinger's) Säure gebe nur in äufserst concentrirtem Zustand eine Fällung mit basischem oder neutralem Bleiacetat, welch sich indessen bei Zusatz von etwas mehr des Reagenses oder von Wasser spielend (sic) löse. Die Säure giebt bei Anwendung „normaler Concentration" durchaus keine Fällung, selbst dann nicht, wenn sie zum gröfsten Theil mit Ammoniak neutralisirt wird. Auch die Lösung ihres Kalksalzes giebt keinen Niederschlag.

W. Markownikoff (1) theilte Näheres über die bisher wenig untersuchte *normale Oxypyroweinsäure* oder *Glutansäure* mit. Die Darstellung geschah durch Einleiten von salpetriger Säure in Salpetersäure-Glutaminsäurelösung nach der von Dittmar (2) gegebenen Vorschrift. Die Ausbeute war gering. Ein relativ besseres Resultat wurde erzielt, wenn zu verdünnter Chlorwasserstoffglutaminsäurelösung eine entsprechende Menge gelöstes Kaliumnitrit hinzugefügt wurde. Die Glutansäure



ist nur schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Eine sehr concentrirte Lösung gab bei längerem Stehen im Exsiccator eine Kruste, die aus vollkommen klaren kleinen Krystallen bestand; die gröfseren zeigten unter der Loupe gut ausgebildete Granatoëderflächen. Die gut abgeprefste und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete krystallinische Säure schmolz bei 72 bis 73° und erstarrte nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen Masse, die selbst nach Monaten keine Krystallation zeigte. Auch die aus dem Zinksalz abgeschiedene Säure erwies sich als krystallisationsunfähig. Die Glutansäure scheint mit einigen Metallen zwei Reihen von Neutralsalzen zu geben, von denen sich die einen durch Leichtlöslichkeit auszeichnen. *Zinksalz.* Mit Zinkcarbonat gesättigte Glutansäurelösung kann durch Ab-

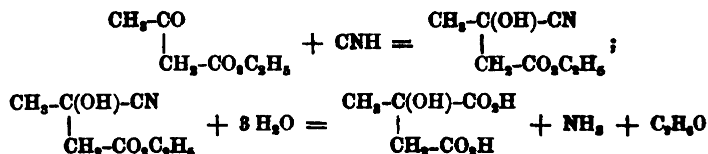
(1) Ann. Chem. 182, 347; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1440 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1872, 519.

dampfen zu mäfsiger Syrupdicke gebracht werden. Erst nach einigen Tagen beginnt bisweilen die Bildung von durchsichtigen, ziemlich grofsen vierseitigen Tafeln, zu denen sich zuletzt undurchsichtige warzige Aggregate gesellen. Beim Auflösen in heifsem Wasser zerfielen die prismatischen (1) Krystalle sogleich in pulverförmiges, schwer lösliches Salz, welches nicht mehr in das tafelförmige übergeführt werden konnte. Es krystallisirt aus heifs gesättigten wässerigen Lösungen in Warzen und entspricht der Formel $C_5H_6O_4Zn + 3 H_2O$. Das Krystallwasser entweicht gröfstentheils bei 100°, der Rest bei 120°. Einmal wurde es auch in schwer löslichen kleinen Nadeln von demselben Wassergehalt erhalten. Das *Magnesiumsalz* $C_5H_6O_4Mg + 4 H_2O$, durch Sättigen der Säure mit Magnesiumcarbonat dargestellt, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heifsen Lösungen in durchsichtigen mikroskopischen rhombischen Tafeln. Die Mutterlauge erstarrt langsam zu einer krystallinischen Masse, die zu ihrer Wiederauflösung bedeutend mehr Wasser als die Tafeln verlangt, so dafs das Magnesiumsalz gleichfalls in zwei Modificationen zu existiren scheint. Die Glutansäure verändert sich beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 180° nicht. Wird sie für sich auf 170 bis 190° erhitzt, so destillirt eine wässerige Flüssigkeit von saurer Reaction. Der dunkelbraune Rückstand erstarrt allmählich zu einer strahlig-krystallinischen Masse (Anhydrid), welche mit Wasser wieder Glutansäure liefert. Am Ende der Abhandlung stellt Markownikoff Betrachtungen über die Isomerie der Pyrocitronensäuren an, welche Ihn zu dem Schlusse führen, die Mesaconsäure sei ein Polymeres der Citraconsäure und die Citramalsäure identisch mit der Mesamalsäure.

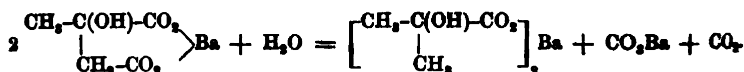
E. Demarçay (2) ist durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf *Acetessigäther* (3) zu einer *Oxypyroweinsäure*

(1) Wie es scheint, nennt Markownikoff dieselben Krystalle bald tafelförmig, bald prismatisch. — (2) Compt. rend. 82, 1337. — (3) Jahresber. f. 1874, 564. Man erhitzt Acetessigäther drei Tage lang mit dem halben Gewicht wasserfreier Blausäure auf dem Wasserbad. Das Product wird von der überschüssigen Blausäure befreit und dann mit Salzsäure behandelt. Hierbei wird die ganze Flüssigkeit

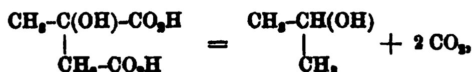
gelangt, welche sich von der gewöhnlichen Pyroweinsäure ab-leitet. Sie konnte bisher nur als ein bräunlicher, zur Analyse ungeeigneter Syrup erhalten werden, doch ergiebt sich ihre Natur sowohl aus ihrer Bildung, welche nach den Gleichungen:



stattfindet, als aus den Zersetzungen. Die mit Barythydrat neutralisirte Lösung der Säure giebt beim Kochen Kohlensäure und ein unkrystallisirbares Barytsalz, dessen Säure farblose, glänzende, bei 78° schmelzende Prismen bildet, leicht sublimirt und auch in ihrem Zinksalz mit der *Oxyisobuttersäure* (Acetonsäure) (1) übereinstimmt:



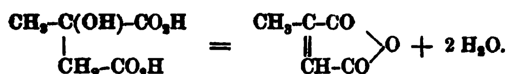
Bei der Destillation zersetzt sich die Oxypyroweinsäure unter Entwicklung von Kohlensäure und Kohlenoxyd. Das Destillat fängt bei 75° an zu sieden, das Meiste geht bei 214 bis 220° über, ein kleiner Rest bei 260°. Die ersten Antheile bestehen wesentlich aus Wasser und *Isopropylalkohol*:



der bei 210 bis 220° siedende Theil aus *Citraconsäureanhydrid* nebst etwas citracons. Isopropyl. Dieser Theil bildet ein in Wasser unlösliches Oel, das sich jedoch allmählich bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löst; die Lösung enthält dann neben Citraconsäure etwas Isopropylalkohol. Die Citraconsäure wurde durch das Barytsalz und durch Ueberführung in Mesacon-

durch Abscheidung von Salmiak zu einer festen Masse, welche man auf dem Wasserbad bis zur Vertreibung der Salzsäure erwärmt. Man nimmt den Rückstand mit Aether auf, verdampft und nimmt nochmals mit Aether auf. Beim Verdunsten hinterbleibt die Oxypyroweinsäure. — (1) Jahresber. f. 1867, 459.

säure mittelst Salpetersäure identificirt; ihre Bildung ergiebt sich aus der Gleichung :



Demarçay ist der Meinung, dafs die beschriebene Oxypyroweinsäure vielleicht mit der Citramalsäure identisch sei.

R. Fittig und A. Landolt (1) haben das Verhalten der *Pyrocitronensäuren* gegen *Bromwasserstoff* einem genaueren Studium unterworfen. *Citraconsäure* oder deren Anhydrid löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure; die Lösung beginnt nach einigen Tagen kleine harte Krystalle von *Citrabrombrenzweinsäure* abzuscheiden, die, wenn man bei niedriger Temperatur arbeitet, frei sind von Mesaconsäure. Die abgedrückten und durch längeres Verweilen neben Kalihydrat und Schwefelsäure von anhängender Bromwasserstoffsäure befreiten Krystalle sind ganz beständig und lassen sich aus siedendem Wasser ohne Veränderung umkrystallisiren. Man erhält so grofse, durchsichtige, flächenreiche Krystalle des monoklinen Systems, die bei 100° nicht an Gewicht verlieren, bei 148° schmelzen und sich dann unter Gasentwicklung zersetzen. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, momentan mit überschüssiger Sodalösung, zersetzt sich die Säure in Methacrylsäure, Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und eine sehr kleine Menge von Mesaconsäure (*Darstellungsweise von Methacrylsäure*). — *Itaconsäure* löst sich nicht in rauchender Bromwasserstoffsäure, verwandelt sich aber, wenn sie fein gepulvert einige Tage unter zeitweiligem Umschütteln mit der Säure in Berührung bleibt, vollständig in harte Krystalle von *Itabrombrenzweinsäure.* Aus Wasser krystallisirt dieselbe in glänzenden Krystallen, die auch monoklin sind, aber keine Beziehung zur Form der Citrabrombrenzweinsäure zeigen. Sie ist in Wasser schwerer löslich und schmilzt bei 137°. Durch längeres Kochen mit Wasser oder einmaliges Aufkochen mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1192.

kohlens. Natron wird sie zersetzt. — *Mesaconsäure* wird, wie die Fumarsäure (1), von Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht angegriffen, bei längerem Erhitzen auf 100 oder 140° in dieselbe Säure übergeführt, welche aus Citraconsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht. Eine *Mesabrombrenzweinsäure* existirt nicht (2).

C. Boettinger (3) unterwarf *Citra-, Ita-* und *Mesaconsäure* in alkoholischer Lösung der Einwirkung des *Zinkstaubs* und erhielt aus allen dreien gegen Seine Erwartung gewöhnliche *Brenzweinsäure*. Itaconsäure wird langsamer umgewandelt als Citra- und Mesaconsäure. Die Reaction verläuft also ebenso wie mit Natriumamalgam. Im Anschluſs hieran theilt Boettinger mit, daſs Er die mit Wasserdämpfen flüchtige, eigenthümlich riechende Säure, welche bei der Darstellung von Brenzweinsäure aus Brenztraubensäure (4) entsteht, als *Citraconsäure* erkannt habe.

Wie R. Fittig (5) mittheilt, läſst sich *Citraconsäureanhydrid* unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ohne Zersetzung destilliren. Das Thermometer (Quecksilber ganz im Dampf) steigt rasch auf 213° und bleibt ziemlich lange stationär, obwohl fortwährende Kohlensäureentwicklung stattfindet. Dann färbt sich der Inhalt des Destillationsgefäſses dunkeler und es destillirt bei steigendem Thermometer ein braunes Oel; bei 300° bleibt eine reichliche Menge kohliger Masse zurück. Das reine, bei 213 bis 214° aufgefangene Citraconsäureanhydrid zeigt bei abermaliger Destillation dasselbe Verhalten. Schüttelt man den bei 220 bis 270° übergegangenen Theil mit Wasser, um noch vorhandenes Citraconsäureanhydrid zu lösen, so hinterbleibt ein Oel, das bei der Destillation mit Wasser *Xeronsäureanhydrid* (6) liefert. Die-

(1) Dieser Bericht S. 546. — (2) Dieſs ist sehr bemerkenswerth, da nach den Beobachtungen von Prehn (Jahresber. f. 1875, 586) bei den entsprechenden gechlorten Säuren das Verhältniſs gerade das entgegengesetzte zu sein scheint. *S.* — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1821. — (4) Jahresber. f. 1874, 581; dieser Bericht S. 580. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1189. — (6) Dieser Bericht S. 574.

selbe Zersetzung erleidet das Citraconsäureanhydrid beim gelinden Sieden am Rückflußkühler. Nach etwa zweistündigem Erwärmen ist es in eine braune, äußerst dickflüssige Masse verwandelt, die bei der Destillation zuerst etwas Citraconsäureanhydrid (1/5 des angewendeten), dann bei 220 bis 270° ein braunes, in Wasser fast unlösliches Oel (Xeronsäureanhydrid) und einen schwarzen theerartigen Rückstand in reichlicher Menge liefert. Die genauere Untersuchung ergab, daß die vorbeschriebene Zersetzung des Citraconsäureanhydrids schon bei 160° beginnt und nach siebenstündigem Erhitzen auf 160 bis 190° fast vollendet ist. Die Ausbeute an Xeronsäureanhydrid ist immer nur gering, da der größte Theil des Citraconsäureanhydrids in die theerartige Masse übergeht.

A. Orlowski (1) erhielt aus Monobrombernsteinsäureäthyläther durch successive Behandlung mit Cyankalium, Salzsäure und alkoholische Kalilösung eine neue Säure, die *Aethenyltricarbonsäure* $C_2H_3(CO_2H)_3$. — Der *Cyanbernsteinsäureäther* $C_2H_3(CN)(CO_2C_2H_5)_2$ ist eine ölige, nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit.

E. Erlenmeyer, O. Sigel und L. Belli (2) stellten gelegentlich Ihrer S. 513 angeführten Untersuchung das *Barytsalz* der reinen *Gährungscapronsäure* dar und fanden, daſs dasselbe weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch bei 100° einen Gewichtsverlust erlitt. 100 Thl. einer bei 16·5° gesättigten Lösung enthielten 7·58 Thl. wasserfreies Salz. Dieser Befund bestätigt die Angaben von Grillone (3), nicht die von Kottal (3).

K. Garzarolli-Thurnlak (4) beschrieb einige Salze der *Glycerinsäure*. Die Darstellung der Säure geschah nach der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1604 (Corresp.). — (2) Ann. Chem. 180, 215, Anmerk. — (3) Jahresber. f. 1873, 588, Tabelle. — (4) Ann. Chem. 182, 190.

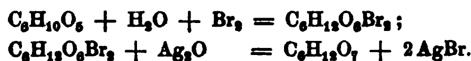
von Beilstein (1) verbesserten Debus'schen Methode. Das *Kupfersalz* $C_6H_{10}CuO_8$ wurde aus dem Bleisalz durch Zersetzung der kochenden Lösung mit Kupfervitriol dargestellt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren besitzt es eine schöne azurblaue Farbe und lebhaften Glanz. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heifsem leicht. Bei anhaltendem Erhitzen einer mäfsig verdünnten Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Kupferoxydul; beim Concentriren der davon getrennten Lösung über Schwefelsäure wird ein spangrünes, in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösliches Salz erhalten. Das glycerins. Kupfer wird aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol als blafsblaues krystallinisches Pulver gefällt. Kalilauge fällt das Kupfer nicht vollständig aus. — Das *Mangansalz* $C_6H_{10}MnO_8 + 3H_2O$ stellt, auf gleiche Art wie das Kupfersalz erhalten, kleine glänzende harte Krystalle dar, die sich bisweilen zu kugeligen Aggregaten vereinigen. Es ist in kaltem Wasser und auch in verdünntem Alkohol löslich. Das Salz verliert schon an der Luft Wasser; bei 100° entspricht der Verlust einem Mol. Bei höherer Temperatur verliert es noch $1^1/_2$ Mol. und färbt sich pfirsichblüthroth. Bei 120° schmilzt es unter beginnender Zersetzung. Das pfirsichblüthrothe Salz $C_6H_{10}MnO_8 + {}^1/_2H_2O$ giebt, in wenig Wasser gelöst, nach einiger Zeit wieder Krystalle des Salzes mit $3H_2O$. Das *Strontiumsalz* $C_6H_{10}SrO_8$ wurde durch Sättigen der Säure mit kohlens. Strontium erhalten. Die mit wenig Alkohol versetzte Lösung zeigte nach einiger Zeit zu Drusen vereinigte Krystalle, die in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem leicht löslich sind. Durch Alkohol wird das Salz als krystallinisches Pulver ausgefällt. Das *Magnesiumsalz* $C_6H_{10}MgO_8 + 3H_2O$, wird aus sehr concentrirten Lösungen in sternförmig gruppirten Kryställchen erhalten, die an der Luft sehr schnell verwittern. Es löst sich schon in kaltem Wasser leicht und

(1) Jahresber. f. 1861, 668.

sach in Alkohol nicht unbeträchtlich. Bei 110° wird es wasserfrei.

J. L. W. Thudichum und C. T. Kingzett (1) haben einige Salze der *Glycerinphosphorsäure* untersucht; die letztere bereiteten Sie durch Kochen des aus dem Gehirn dargestellten *Kephalins* von Thudichum ($C_{42}H_{79}NPO_{13}$) mit Barytwasser. Durch Fällen der Lösung von glycerinphosphors. Baryt mit essigs. Blei wurde *glycerinphosphors. Blei* erhalten, welches nach dem Trocknen eine harte, bröckliche, schwach gefärbte Masse war; durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Kalk und Eindampfen wurde *glycerinphosphors. Calcium* als weiſse Substanz von der Zusammensetzung $C_3H_7CaPO_6$ erhalten; aus der Mutterlauge von diesem Salze scheidet Alkohol ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_{16}CaP_2O_{12}$ aus. Das *Barytsalz*, aus dem Kephalin durch Kochen mit Barytwasser, Fällen mit Alkohol, Lösen in Wasser und Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade gewonnen, zeigte die Zusammensetzung $C_3H_7BaPO_6$; es wurde ferner ein Salz von der Zusammensetzung $C_3H_7BaPO_6$, H_2O dargestellt. Das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung des Barytsalzes gefällte Salz enthält Wasser und Alkohol gebunden. In derselben Abhandlung wird auch noch die Constitution des *Kephalins*, *Myelins* und *Lecithins* erörtert.

R. H. Chittenden (2) hat aus dem *Glycogen* (3) nach demselben Verfahren, welches Barth und Hlasiwetz (4) vom Milchzucker zur Lactonsäure, Habermann (5) vom Dextrin zur Dextronsäure führte, eine Säure $C_6H_{12}O_7$ dargestellt, welche Er *Glycogensäure* nennt:



$$C_6H_{10}O_5 + H_2O + Br_2 = C_6H_{12}O_6Br_2;$$
$$C_6H_{12}O_6Br_2 + Ag_2O = C_6H_{12}O_7 + 2\,AgBr.$$

Das Rohproduct kann nach einer der folgenden Methoden ge-

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 20; Monit. scientif. [3] 6, 1274. — (2) Ann. Chem. 182, 206. — (3) Dasselbe war aus dem Muskelgewebe von Pecten irradians dargestellt (vgl. Chittenden, Jahresber. f. 1875, 884). — (4) Jahresber. f. 1862, 295. — (5) Jahresber. f. 1872, 526.

reinigt werden. 1) Man behandelt die Lösung mit Thierkohle, versetzt das Filtrat mit einem Ueberschufs von Alkohol, wodurch anorganische Substanzen gefällt werden und verdampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade. 2) Man stellt zunächst das Kalksalz dar, wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, löst sie dann in viel heifsem Wasser und fällt die Lösung mit Bleiessig. Der Niederschlag wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zum Syrup verdampft, dieser in verdünntem Alkohol gelöst, vom etwaigen Niederschlage abfiltrirt und wiederum verdunstet. Der rückständige farblose Syrup, welcher die reine Säure darstellt, zeigt auch nach monatelangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation. Die stark sauer reagirende und schmeckende wässerige Lösung wird durch Alkohol nicht gefällt und löst frisch gefälltes Kupferhydroxyd zur lasurblauen Flüssigkeit, welche erst bei längerem Kochen reducirt wird. Die Glycogensäure verhält sich in allen Salzen, mit Ausnahme des Bleisalzes, wie eine einbasische Säure, doch konnte nach der Methode von Hlasiwetz (1) d. h. durch Kochen des Calciumsalzes mit Barytwasser auch ein *Baryumsalz* als flockiger Niederschlag erhalten werden, welches nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_{10}BaO_7$ zeigte. *Calciumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$. Scheidet sich aus einer mit kohlens. Kalk neutralisirten Lösung der Säure nach einigen Tagen in unregelmäfsigen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Kügelchen ab. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich und wird aus seiner Lösung durch Alkohol gefällt. *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 3H_2O$. Die aus der Säure mit kohlens. Baryt erhaltene Lösung liefert nicht ohne Weiteres Krystalle. Man versetzt sie mit Alkohol, wodurch ein flockiger, bald gummiartiger Niederschlag gefällt wird; dieser wird mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und stark concentrirt. Nach etwa 8 Tagen krystallisirt das Salz in grofsen, farblosen, glasglänzenden Prismen. Es verliert

(1) Jahresber. f. 1871, 598.

über Schwefelsäure 2 H_2O, den Rest bei 100°. In kaltem wie heifsem Wasser ist es sehr leicht löslich, in Alkohol unlöslich. *Cadmiumsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Cd$ (bei 100°). Wird durch Alkohol aus seiner Lösung als gummiartige zerreibliche Masse gefällt und ist nicht krystallisirt zu erhalten. *Kobaltsalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Co$. Bildet, wie das vorige dargestellt, eine gummiartige Masse, die zerrieben als ein blafsrothes Pulver erscheint. Aus der sehr verdünnten wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in blafsrothen Flocken abgeschieden, die sich nach einigen Wochen unter der alkoholischen Flüssigkeit in mikroskopische Nadeln von der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Co + 2 H_2O$ (bei 100° getrocknet) verwandeln. *Mangansalz* $(C_6H_{11}O_7)_2Mn$ (bei 100°). Scheidet sich aus der hinreichend concentrirten Lösung in federartigen, gelblichen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Kryställchen ab. In Alkohol unlöslich. *Bleisalz* $C_6H_8Pb_2O_7$ (bei 100°). Fällt aus der Lösung der Säure oder des Kalksalzes durch neutrales oder basisches essigs. Blei als weifser Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ebenfalls ein flockiger Niederschlag.

C. Stahl (1) hat das Verhalten der *Sorbinsäure* und *Hydrosorbinsäure* gegen Bromwasserstoffsäure untersucht. Gepulverte Sorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure beim Schütteln völlig klar auf. Nach einigen Stunden scheidet sich an der Oberfläche der Lösung ein Oel ab, welches nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umschütteln untersinkt und erstarrt. Aus der Lösung bilden sich dann noch gut ausgebildete, fast farblose Krystalle. Diese Verbindung ist *Dibromcapronsäure* $C_6H_{10}Br_2O_2$. Sie läfst sich durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff, worin sie leicht löslich ist, reinigen und in farblosen compacten Krystallen erhalten. Schmelzp. 68°. In Wasser, selbst in siedendem, ist sie schwer löslich. Aus der heifs gesättigten Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als ein Oel aus, welches auf Zusatz einer Spur fester Säure erstarrt. Bei längerem Kochen mit Wasser findet Zersetzung statt. — Hydro-

(1) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 120.

sorbinsäure löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure sogleich klar auf. Schon nach kurzer Zeit sammelt sich auf der Oberfläche eine Oelschicht, deren Abscheidung nach etwa 3 Stunden beendigt ist. Das mit Wasser gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete, fast farblose Oel ist reine *Monobromcapronsäure* $C_6H_{11}BrO_2$. Es erstarrt bei 18° nicht. Die Monobromcapronsäure löst sich leicht in verdünnter Natronlauge und wird gleich nachher durch Säuren unverändert abgeschieden, aber nach mehrstündigem Stehen scheidet sich auf Säurezusatz nichts mehr ab und bei der Destillation der sauren Flüssigkeit geht Hydrosorbinsäure über. Aus diesem Grunde giebt sie auch bei der Behandlung mit Natriumamalgam nicht Capronsäure, sondern, wie es scheint, Hydrosorbinsäure. — Die mit der Hydrosorbinsäure isomere *Brenzterebinsäure* vereinigt sich nach Fittig (1) mit Bromwasserstoffsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade.

R. Heinzelmann (2) erhielt bei vielen Versuchen, die *Schleimsäure* durch Jodwasserstoffsäure nach Crum-Brown (3) in Adipinsäure überzuführen, nur negative Resultate. Durch mehrtägiges Erhitzen von Schleimsäure mit rauchender *Bromwasserstoffsäure* in Röhren im Wasserbade wurde nicht, wie erwartet, Bromadipinsäure, sondern eine bromfreie, in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem leichter lösliche Säure erhalten, die aus Wasser in prachtvollen, langen, seideglänzenden Nadeln, aus Alkohol, worin sie ebenfalls schwer löslich ist, in Blättern krystallisirt und in Aether so gut wie unlöslich ist. Sie besitzt die Formel $C_6H_4O_5$ und entsteht nach der Gleichung



$$C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3\,H_2O,$$

weshalb Fittig und Heinzelmann sie *Dehydroschleimsäure* nennen. Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen grofsentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen; bei der Destillation

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 121. — (2) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1198. — (3) Jahresber. f. 1868, 387.

aber spaltet sich der gröfste Theil glatt in Kohlensäure und Brenzschleimsäure :



$$C_6H_4O_5 = C_5H_4O_3 + CO_2,$$

so dafs die Dehydroschleimsäure ein intermediärer Körper zwischen der Schleimsäure und Brenzschleimsäure ist. Sie ist zweibasisch. Das *Baryumsalz* $C_6H_2O_5Ba + 2^1/_2 H_2O$ (bei niederer Temperatur $+ 3 H_2O$) krystallisirt in schönen, glänzenden, zu Büscheln vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Das *Calciumsalz* $C_6H_2O_5Ca + 3 H_2O$ bildet farblose Blättchen oder kleine durchsichtige Nadeln, die leicht verwittern. Das *Silbersalz* $C_6H_2O_5Ag_2$ ist ein weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen rhombischen Säulen, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 46 bis 47° schmelzen. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bleibt dieser Aether unverändert, die Dehydroschleimsäure enthält also kein alkoholisches Hydroxyl. Natriumamalgam verwandelt die Dehydroschleimsäure in eine leicht lösliche, gut krystallisirende, bei ungefähr 140° schmelzende Säure.

P. Rönnefahrt (1) theilte Seine (2) Untersuchung über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäureäther ausführlich mit und machte hierbei nachstehende Angaben über *Citronensäure* und einige Salze derselben. In Aether ist Citronensäure viel mehr löslich als man gewöhnlich annimmt; Aether vom spec. Gew. 0·720, der noch einen Tag über Chlorcalcium gestanden, löste 10 Proc. krystallisirte oder 13 Proc. entwässerte Citronensäure und nahm aus gesättigter wässeriger Lösung der Säure 3·6 Proc. auf. Das *dreibasische citronens. Kali* erhielt Er gelegentlich beim Erhitzen von Citronensäureäther mit kohlens. Kali und wenig Wasser auf 120° in schönen regelmäfsigen Krystallen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure Nichts mehr bei 100° verlieren und ihre Form und Durch-

(1) Inaugural-Dissertation, Freiburg im Breisgau, 1875. — (2) Jahresber. f. 1875, 545.

sichtigkeit behalten. *Citronens. Baryt* fand Er in der Wärme löslicher als in der Kälte (1); das einmal getrocknete Salz löst sich sehr schwer, nämlich in 600 Thl. kochendem und 1500 Thl. kaltem Wasser, und ist dann auch schwer in die nadelförmige Modification von Kämmerer (2) überzuführen. Das von Kämmerer als klinorhombische Säulen beschriebene Salz konnte Rönnefahrt nicht erhalten. *Citronens. Silber* zersetzt sich beim Kochen mit wenig Wasser auch ohne Zusatz von Ammoniak unter Bildung eines schönen Silberspiegels, eine von Kämmerer (3) Seinem vermeintlichen hydrocitronens. Silber zugeschriebene Eigenschaft. Das unlösliche dreibasisch-citronens. Silber löst sich in kochender Citronensäurelösung; beim Erkalten krystallisirt *saures (zweibasisch-)citronens. Silber* in rhombischen Täfelchen, die erst bei längerem Kochen Silber abscheiden und ohne Verpuffung verbrennen.

E. Fleischer (4) sucht die Berzelius'sche Formel der wasserfreien *Citronensäure* $C_4H_2O_4$ (5) durch den Nachweis zu stützen, dafs die neutralen, bei 100° getrockneten Citrate von Kalk, Baryt und Bleioxyd der Formel MO, $C_4H_2O_4$ oder 3MO, $C_{12}H_6O_{12}$ (5) ($=(C_6H_5O_7)_2\overset{''}{M}_3 + H_2O$) entsprechen. Ein weiteres Argument für diese Ansicht findet Er darin, dafs das Kalksalz bei 200°, das Bleisalz bei 120° und das Silbersalz schon unter 100° sich so verändern, dafs die daraus abgeschiedene Säure mit salpeters. Quecksilberoxydul sogleich eine Opalisirung und nach einigen Stunden einen starken körnigen Niederschlag giebt; eine Reaction, welche in saurer Lösung die Citronensäure nicht, wohl aber die Aconitsäure zeigt. Auch gebe die aus einer gewogenen Menge Bleisalz nach dem Trocknen bei 120° abgeschiedene Säure eine viel zu niedrige acidimetrische Zahl (was durch Bildung von Aconitsäure allein freilich nicht erklärt werden könne). Endlich müsse man bei Annahme der Formel $C_6H_8O_7$ für die Citronensäure nach den Analysen von Heldt und Malaguti

(1) Rönnefahrt giebt zwar das Gegentheil an, doch scheint ein Druckfehler vorzuliegen. — (2) Jahresber. f. 1868, 540. — (3) Jahresber. f. 1866, 402. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 320. — (5) Alte Atomgewichte.

sch im neutralen Citronensäureäther Wasser annehmen, was ungereimt sei (1). Auch Fleischer findet die Citronensäure in Äther nicht unerheblich löslich (vgl. den vorhergehenden Artikel); er scheint zu glauben, daſs eine solche Lösung Citronensäureäther enthalte.

P. Hunäus (2) versuchte, jedoch ohne Erfolg, die Aethylcitronensäure $C_3H_4(OC_2H_5)(CO_2H)_3$ darzustellen. Als Ausgangspunkt diente der *Citronensäuretrimethyläther* $C_9H_{14}O_7$. Derselbe wird durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Citronensäure mit Salzsäuregas neben den beiden, schwer zu trennenden sauren Aethern erhalten und bildet harte, dem Milchzucker ähnliche Krusten. Aus verdünnten Lösungen scheidet er sich in wohlausgebildeten triklinen Krystallen aus, die bei 78·5 bis 79° schmelzen. Er siedet bei 283 bis 287° unter theilweiser Zersetzung in Wasser und *Aconitsäuretrimethyläther* (3). Durch Kochen mit unzureichenden Mengen von Aetzkali entstehen nicht die sauren Aether, sondern neutrales citronens. Kali neben unzersetztem Aether. Phosphorchlorid wirkt auf den Citronensäuretrimethyläther unter Bildung von *Monochlortricarballylsäuretrimethyläther* $C_9H_{13}ClO_6$, welcher sich beim Eingieſsen des Reactionsproductes in Eiswasser als farbloses dickes Oel abscheidet. Bei Erwärmen zersetzt sich dasselbe in Salzsäure und Aconitsäuretrimethyläther. *Acetylcitronensäuretrimethyläther* $C_{11}H_{16}O_8$ wird durch Erhitzen von Citronensäuremethyläther mit 1 Mol. Acetylchlorid auf dem Wasserbade als farblose, bei 280 bis 282° siedende Flüssigkeit erhalten. Beim Kochen desselben mit 1 Mol. Natriumäthylat und absolutem Alkohol scheidet sich essigs. Natron aus; das Filtrat hinterläſst beim Verdunsten eine dickflüssige unkrystallisirbare Masse, durch deren Verseifung mit alkoholischem Kali nur Aconitsäure resultirte. Natrium wirkt auf Citronensäuremethyläther energisch ein (4); das Reactionsproduct

(1) Die Analysen von Rönnefahrt (in der im vorhergehenden Artikel angeführten Abhandl.) stimmen zu der Formel $C_6H_8O_7(C_2H_5)_3$. S. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1749. — (3) Dieser Bericht S. 565. — (4) Vgl. Claus und Rönnefahrt, Jahresber. f. 1875, 545.

gab aber mit Aethylbromid neben Bromnatrium nur harzige Producte.

R. Rother (1) bereitet ein krystallinisches *citronens. Wismuth*, indem Er basisch-salpeters. Wismuth (10 Thl.) mit krystallisirter Citronensäure (7 Thl.) und Wasser (30 bis 40 Thl.) einige Minuten erhitzt, bis ein Tropfen der Mischung mit Ammoniakwasser eine klare Lösung giebt, die krystallinische Masse dann mit dem 8- bis 10fachen Volum verdünnt und nach einiger Zeit decantirt. Der krystallinische Niederschlag wird in gleicher Weise noch 3 bis 4 mal gewaschen, dann getrocknet. Er entspricht der Formel des normalen Salzes $BiC_6H_5O_7$. Löst man dieses Salz unter gelindem Erwärmen in wässerigem Ammoniak und läfst erkalten, so erhält man eine krystallinische Masse von der Zusammensetzung



$$BiC_6H_5O_7 + 3\,NH_4OH = (NH_4)_3C_6H_5O_7Bi(OH)_3,$$

welche auch nach dem Trocknen auf dem Wasserbade in Wasser löslich und als das wahre *citronens. Wismuth-Ammoniak* anzusehen ist. Ebenso verbindet sich auch das normale *citronens. Eisenoxyd* mit Ammoniak zu dem normalen *citronens. Eisenoxydammoniak* : $FeC_6H_5O_7 + 3\,NH_4OH = (NH_4)_3C_6H_5O_7Fe(OH)_3$. Rother fand ferner, dafs aufser dem normalen grünen Doppelsalz von citronens. Eisenoxyd und citronens. Ammoniak $Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_2$ noch zwei saure, ebenfalls grüne Salze existiren von der Formel $Fe(NH_4)_2H(C_6H_5O_7)_2$ und $Fe(NH_4)H_2(C_6H_5O_7)_2$. Mit überschüssigem Ammoniak geben alle drei braune Lösungen, welche durch Citronensäure nur langsam wieder grün werden. Endlich erhält man vermittelst des obigen Wismuthsalzes eine Verbindung



$$FeC_6H_5O_7 + (NH_4)_3C_6H_5O_7Bi(OH)_3 = Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_2Bi(OH)_3,$$

deren hellgrüne Lösung beim Ansäuren mit Citronensäure oder Salpetersäure klar bleibt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 764 aus American Journ. of Pharm.

Aconitsäuremethyläther wird nach P. Hunäus (1) durch Sättigen einer Lösung von *Aconitsäure* (2) in Methylalkohol mit Salzsäure erhalten und siedet bei 270 bis 271°. Wird Aconitsäure mit Brom auf 100° erhitzt, so verschwindet die Farbe des Broms und es resultirt eine dickflüssige Masse, welche beim Erwärmen Bromwasserstoff abspaltet. Anders verläuft die Reaction bei Gegenwart von Wasser; es wird neben HBr Kohlensäure und eine bromhaltige Säure gebildet, welche durch Kochen mit wässer. Natron in Aconsäure überzugehen scheint.

A. Sabanejeff (3) theilt in einer kurzen Notiz mit, dafs er durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf *Aconitsäure* eine Verbindung von der Formel $C_6H_6O_6HBr$ erhalten habe. Durch Einwirkung von Silberoxyd soll daraus nach Ihm eine isomere Citronensäure entstehen.

E. Idanow (4) beschreibt eine neue isomere *Oenanthylsäure*, die *Diäthylmethylessigsäure* $C_7H_{14}O_2$. Er erhielt dieselbe durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkäthyl, Umsetzung des Jodürs des so erhaltenen Diäthylmethylcarbinols mit Kaliumquecksilbercyanid und 6- bis 8tägiges Erhitzen des rohen Cyanids (5) mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 140°. Das Product wird destillirt, mit Aetznatron zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das organischsaure Salz auszieht. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure erhält man daraus die freie Säure, welche nach dem Trocknen über entwässertem schwefels. Natron und Phosphorsäureanhydrid bei 207 bis 208° siedet. Sie ist eine farblose, ölige, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, von schwachem, nicht unangenehmem Ge-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1749. — (2) Zur *Darstellung* von Aconitsäure erhitzt Hunäus Citronensäure im Paraffinbad auf 140°, leitet einen Tag lang Salzsäuregas durch, löst in wenig Wasser, dampft zur Trockne und verfährt dann wie Pawolleck (Jahresber. f. 1875, 547). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1442 (Corresp.) und 1608 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 327 (Corresp.). — (4) Petersb. Acad. Bull. 22, 170; Bull. soc. chim. [2] 26, 456. — (5) Dieses scheint eine gewisse Menge des entsprechenden Carbylamins zu enthalten, welches bei der Behandlung mit Salzsäure in *Hexylamin* (Siedep. 106 bis 110°) übergeht.

ruch, die auch bei —20° nicht fest wird. Das *saure Kaliumsalz* scheidet sich beim Erkalten seiner heifsen Lösung als eine Masse feiner, sternförmig gruppirter Nadeln aus. Seine Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser. Das *neutrale Kaliumsalz* ist sehr löslich und wurde nicht krystallisirt erhalten. Das *Silbersalz* $C_7H_{13}AgO_3$ ist ein voluminöser weifser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser etwas löst und daraus beim Erkalten in kleinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln abscheidet. Es bräunt sich am Lichte ziemlich schnell. Das *Zinksalz* ist ein weifser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag. Seine kalt bereitete Lösung trübt sich beim Erwärmen. Das *Barytsalz* $(C_7H_{13}O_3)_2Ba + 5 H_2O$ wird bei raschem Erkalten seiner heifsen Lösung in flachen, sternförmig gruppirten Nadeln, bei langsamem Krystallisiren in flachen Prismen erhalten. Es verwittert an der Luft und verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser. Von Wasser wird es schwer benetzt, löst sich aber reichlich darin und bildet übersättigte Lösungen.

A. Popoff und Vassilieff (1) haben die Identität von Helms' (2) *Oxyheptylsäure* mit der Säure von N. Ley (3) nachgewiesen. Da nach Ley in letzterer Säure die Hydroxylgruppe zunächst der Carboxylgruppe steht, so nehmen Popoff und Vassilieff an, dafs beim Bromiren der Heptylsäure bei 100° (Ley) sowohl, als auch bei 140 bis 160° (Helms) das Bromatom zunächst der Carboxylgruppe in das Molekül eintritt.

B. Mielck (4) hat seine Untersuchung der *Terebinsäure* und *Brenzterebinsäure* (5) fortgesetzt. Zur Darstellung derselben diente amerikanisches Terpentinöl, welches nach dem beschriebenen Verfahren (6) 2 Proc. chemisch reine Terebinsäure lieferte.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1605 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1875, 551. — (3) „Ueber die Oxydation der secundären Alphaoxysäuren". Warschau 1876 (russisch). — (4) Ann. Chem. 180, 45. — (5) Jahresber. f. 1874, 612. — (6) Man erhitzt in einer mit langem Rückflufskühler und weitem Verdichtungsrohr verbundenen Retorte 1000 bis 1125 g Salpetersäure von 1·18 bis 1·16 spec. Gewicht auf nahezu 100° und läfst durch einen im Tubulus befindlichen Hahntrichter allmählich 125 g Terpentinöl eintropfen. Wenn etwa die Hälfte des Oeles zugesetzt ist, befördert man die Reaction durch Erwärmen. Wäh-

Die Methode von Williams (1) ist weniger empfehlenswerth. Stets wurde als Nebenproduct *Terephtalsäure* erhalten, so daſs die Bildung beider Säuren in einem genetischen Zusammenhange zu stehen scheint. — Aus heiſsem Wasser erhält man die Terebinsäure nur selten in wohl ausgebildeten Krystallen, leicht aber aus Alkohol. Die groſsen, glänzenden und durchsichtigen Krystalle gehören nach der Untersuchung von v. Reusch dem monoklinen Systeme an und zeigen die Flächen $a = \infty P \infty$, $b = \infty \grave{P} \infty$, $c = 0P$, $r = P\infty$, $q = \grave{P}\infty$, bisweilen $2 \grave{P}\infty$. Winkel $c : r = 113^{0}34'$, $c : q = 117^{0}$. Winkel der Axen $a : c = 90^{0}38'$, Axenverhältniſs $a : b : c = 0{\cdot}8345 : 1 : 1{\cdot}9627$. Ausgezeichneter Blätterbruch parallel c. Die Krystalle sind stark doppeltbrechend und optisch-negativ. Die Ebene der optischen Axen ist die Medianebene. Selbst in sehr dünnen, nach c gespaltenen Blättchen sieht man im Polarisationsapparat eines der Ringsysteme. Die Zersetzung der Terebinsäure beim Destilliren in Brenzterebinsäure und Kohlensäure verläuft ohne Bildung von Nebenproducten, doch ist es zweckmäſsig, das Destillat mindestens

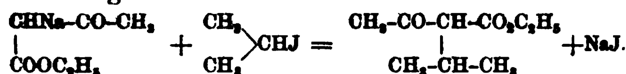
rend der ganzen Dauer der Oxydation entweicht neben den Oxyden des Stickstoffs auch Blausäure; in der Vorlage sammelt sich bis 1/4 unangegriffenen Oeles an, welches nachher in die Retorte zurückgegossen wird. Sobald sich in der Kühlröhre nur noch Spuren von Oel zeigen und die Entwickelung von rothen Dämpfen fast aufgehört hat, läſst man auf 40° erkalten, trennt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz (welches bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure ziemlich viel Terephtalsäure, aber sehr wenig Terebinsäure liefert) und dampft sie ein. Dabei tritt, wenn etwa das halbe Volumen erreicht ist, eine starke Entwickelung von Kohlensäure und auch von rothen Dämpfen ein. Man trennt jetzt die Flüssigkeit von abgeschiedener Terephtalsäure, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser, wodurch noch etwas Terephtalsäure und ein hellgelbes Harz ausgeschieden werden, dampft wieder auf die Hälfte ein und läſst stehen. Nach etwa 12 Stunden findet sich dann meistens eine reichliche Krystallisation von Oxalsäure vor. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade weiter eingedampft, bis die Salpetersäure fast ganz ausgetrieben ist, der dickflüssige weingelbe Rückstand mit Wasser in eine Flasche gebracht und durch häufiges Schütteln die Krystallisation beschleunigt. Nach 8 bis 14 Tagen hat sich die gröſste Menge der gebildeten Terebinsäure krystallinisch abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol kann sie leicht gereinigt werden. — (1) Jahresber. f. 1873, 607, Anmerk. (6).

noch einmal zu destilliren, da es noch unveränderte Terebinsäure enthält. Die *Brenzterebinsäure* besitzt einen der Hydrosorbinsäure äufserst ähnlichen Geruch. Sie siedet bei 207° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) (1), erstarrt bei — 8° bei der Berührung mit einem festen Körper, schon über 0° bei Berührung mit fester Säure. Die feste Säure schmilzt bei + 5 bis 6°. Sie unterscheidet sich von der Hydrosorbinsäure (2) ferner durch ihr spec. Gew., welches bei 26° = 1·006 ist, und in chemischer Hinsicht durch ihre geringe Neigung zur Bildung von Additionsproducten (3). Beim Zusammenbringen mit 1 Mol. Brom, mit oder ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff, tritt nur etwa 1/4 des Broms in Action und selbst hiervon noch ein grofser Theil substituirend. Das von Brom (und Schwefelkohlenstoff) befreite Product stellt ein dunkel weingelbes dickflüssiges Liquidum dar, in dem sich nach Tagen oder Wochen Krystalle von *Dibromcapronsäure* $C_6H_{10}Br_2O_2$ abscheiden. Dieselbe krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grofsen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 99°. In kaltem Wasser ist sie unlöslich; beim Erwärmen damit schmilzt sie zu einem Oel, welches sich, sobald das Wasser kocht, plötzlich und unter Zersetzung löst, denn beim Erkalten bleibt die Lösung klar. Die Mutterlauge der Dibromcapronsäure scheint ein Polymeres der Brenzterebinsäure zu enthalten und giebt ein Destillat von Brenzterebinsäure. Mielck versuchte die Dibromcapronsäure durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali in eine mit der Sorbinsäure isomere Säure überzuführen. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure, Destilliren und Sättigen des Destillates mit kohlens. Baryum erhielt Er ein leicht lösliches amorphes Baryumsalz, dessen Analyse nur annähernd zur Formel $(C_6H_7O_2)_2Ba$ führte. Die aus demselben abgeschiedene Säure bildete eine weifse, krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Masse vom Schmelzpunkt 93 bis 96°. — Die schon von Williams

(1) *Hydrosorbinsäure* siedete unter gleichen Bedingungen und an demselben Thermometer bei 208·5°. — (2) Jahresber. f. 1870, 675. — (3) Vgl. C. Stahl, diesen Bericht S. 559.

durch Erhitzen von Brenzterebinsäure mit starker Jodwasserstoffsäure (1) erhaltene *Capronsäure* erwies sich bei genauer Vergleichung als identisch mit der Säure aus Gährungsamylcyanid. Sie siedete bei 199 bis 199·5° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und blieb bei —18° flüssig. Das *Calciumsalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Ca + 3H_2O$ bildete lange farblose Prismen, in siedendem Wasser nicht viel leichter löslich als in kaltem. Löslichkeit (2) bei 21° 4·58. Das *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_2)_2Ba + H_2O$ (3) krystallisirt weniger gut. Löslichkeit bei 17·5° = 19·11, bei 22° = 18·4. — Beim Erhitzen von Terebinsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure scheint neben Isocapronsäure Kachler's (4) Pimelinsäure zu entstehen.

E. Demarçay (5) beschreibt zwei Derivate des *Acetvaleriansäureäthers*, den Er durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Natriumacetessigsäureäther bereitet hat :



$$\begin{matrix} CHNa\text{-}CO\text{-}CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CHJ = \begin{matrix} CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}CO_2C_2H_5 \\ | \\ CH_3\text{-}CH\text{-}CH_3 \end{matrix} + NaJ.$$

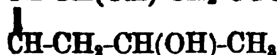
Dieser Aether siedet bei 200 bis 202° unter 758 mm Druck; er färbt Eisenchlorid blafs rothviolett. Brom wirkt heftig auf den Aether und die Einwirkung mufs durch Abkühlen gemäfsigt werden. Werden gleiche Mol. beider Substanzen angewandt und das ölige Product mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure einen Körper von sauren Eigenschaften, welcher aus siedendem Wasser in Nadeln krystallisirt, die unter dem Mikroskop als langgestreckte rechtwinkelige Tafeln erscheinen und nahezu die Zusammensetzung

(1) 2·5 bis 3 g Brenzterebinsäure werden mit 15 g bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und 0·5 g rothem Phosphor 6 bis 8 Stunden auf 180 bis 190° erhitzt. — (2) In demselben Sinne, wie Jahresber. f. 1878, 588, Anmerk. (4). Die (auch für das Baryumsalz) ganz abweichenden Zahlen von Lieben und Rossi erklärt Mielck durch Anwendung übersättigter Lösungen von Seiten jener Forscher; Er selbst fand für Capronsäure aus Gährungsamylcyanid den obigen nahe liegende Zahlen. — (3) An einer anderen Stelle (wo von dem Baryumsalz der Säure aus Gährungsamylcyanid die Rede ist) spricht sich Mielck gegen die Annahme eines bestimmten Wassergehaltes aus. — (4) Jahresber. f. 1878, 611. — (5) Compt. rend. 92, 449.

der Angelicasäure besitzen. Er schmilzt bei 121 bis 123° und siedet unter geringer Zersetzung gegen 260°. In kaltem Wasser ist er wenig, in siedendem ziemlich löslich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Wendet man 2 Mol. Brom an, so wird nach demselben Verfahren eine Säure erhalten, die schwer zu reinigen ist, bei 184° schmilzt und bei 270 bis 280° unter Zersetzung siedet; das Destillat ist ölig und regenerirt mit Wasser die ursprüngliche Säure. Ihre Zusammensetzung kommt der einer Oxyangelicasäure sehr nahe. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlich in siedendem, in Alkohol und in Aether, sehr wenig in Chloroform. Aus Benzol, worin sie wenig löslich ist, krystallisirt sie in Warzen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

Die schon auf S. 484 . . . erwähnte *Dialdansäure* von Ad. Wurtz bildet sich beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Dialdan in der Wärme mit Silberoxyd oder in der Kälte mit Kaliumpermanganat : $C_8H_{14}O_3 + O = C_8H_{14}O_4$. Sie wird entweder aus dem Kalisalz durch Schwefelsäure und Aether, oder aus dem Silbersalz durch Schwefelwasserstoff gewonnen. Die Dialdansäure bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren grofse, farblose, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems. Sie schmilzt bei 80° und siedet bei 20 mm Druck bei 198°. In Wasser und Alkohol ist sie sehr löslich, löslich auch in Aether. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und sättigt die Basen vollkommen. *Kaliumsalz,* $C_8H_{13}O_4K$. Krystallinische, zerfliefsliche Masse; aus siedendem Alkohol von 98 Proc. durchsichtige Krystalle, welche an der Luft trübe werden. *Natriumsalz,* $C_8H_{13}O_4Na$ (bei 125° getrocknet). In Wasser und Alkohol löslich; aus letzterem scheidet es sich in durchsichtigen Blättern aus. Das *Baryumsalz* ist eine amorphe glasige Masse; Aether scheidet es aus der alkoholischen Lösung in pulveriger Form aus. *Calciumsalz,* $(C_8H_{13}O_4)_2Ca$. Krystallinische, in Wasser sehr lösliche, aber nicht zerfliefsliche Masse. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in Warzen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen und Krystallwasser enthalten. Das *Zinksalz* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und hinter-

bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung als undeutlich krystallinische Masse, beim Verdunsten der alkoholischen als durchsichtiger Firniſs. Das *Bleisalz* ist ebenfalls löslich. Das *Silbersalz*, $C_8H_{13}O_4Ag$, fällt als ein Krystallbrei nieder, wenn man eine concentrirte Lösung des Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat vermischt. Es ist in absolutem Alkohol fast unlöslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt es beim Erkalten in Kystallbüscheln, die aus kleinen farblosen Blättchen bestehen. Wurtz giebt der Dialdansäure die Formel



$$\begin{array}{l} CH\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}COOH \\ | \\ CH\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \end{array}$$

M. Saytzeff (1) erhielt durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodid und Oxaläther den *Diallyloxalsäureäthyläther* $\begin{array}{l} C(C_3H_5)_2OH \\ | \\ CO\,.\,OC_2H_5 \end{array}$ als farblose, bei 210° (uncorr.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0·9873 bei 0°, 0·9718 bei 18°. Durch Zersetzung mit Aetzbaryt erhält man daraus die *Diallyloxalsäure*, welche in mikroskopischen Blättchen krystallisirt und nicht unzersetzt destillirt. Das *Natriumsalz* bildet zerfließliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln, das *Ammoniaksalz* feinfaserige Krystalle, das *Baryum-*, *Zink-* und *Silbersalz* krystallisiren ebenfalls. Das *Bleisalz* krystallisirt mit $2\,H_2O$, die es nur schwer abgiebt, monoklinoëdrisch, schmilzt unter 100° und scheidet sich aus warmen Lösungen in Oeltropfen aus. Mit Brom liefert die Diallyloxalsäure ein in Nadeln krystallisirendes Tetrabromid, mit Phosphorchlorür unter Salzsäureentwicklung ein Product, welches mit Wasser wieder Diallyloxalsäure regenerirt.

Auch E. Paternò und P. Spica (2) haben auf demselben Wege den *Diallyloxalsäureäther* dargestellt und beschreiben ihn als eine bei 207 bis 209° siedende Substanz.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 88, 77 (Corresp.) und 1601 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 526 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 454 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 38.

A. Oppenheim und H. Precht (1) suchten zum Zwecke des näheren Studiums der *Dehydracetsäure*, welche bei der Darstellung des Acetessigäthers nur in sehr kleiner Menge auftritt, nach einer ergiebigeren Darstellungsweise dieser Säure und fanden ein solche in dem Ueberleiten von Acetessigätherdämpfen über nicht ganz zur Rothgluth erhitzten Bimsstein (2). Als Nebenproducte wurden Aceton und Alkohol beobachtet. Aus 900 g Acetessigäther (zwischen 170 bis 185° siedend) wurden auf diese Art und indem der unverändert gebliebene Theil nochmals derselben Behandlung unterworfen wurde, 212 g Dehydracetsäure erhalten. Sie schmolz bei 108·5° und siedete unter theilweiser Verkohlung bei etwa 269°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine gelbe bis orangerothe Reaction. Gegen Säuren ist sie äufserst beständig, krystallisirt aus kochender concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure unverändert und wird auch von concentrirter Schwefelsäure nahe beim Siedepunkte gelöst, aber nicht verändert. Dagegen wird sie durch Alkalien sehr leicht zerstört. Beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Natronlauge zerfällt sie unter stürmischer Reaction in Aceton, Essigsäure und Kohlensäure (3) :



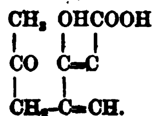
$$C_8H_8O_4 + 3\,H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + C_3H_6O + CO_2.$$

Ebenso bei 8stündigem Erhitzen mit Baryt- oder Kalkwasser auf 160°; doch gab der Röhreninhalt an Aether eine kleine Menge einer Substanz ab, deren Eigenschaften und Reactionen denen des Orcins ähnlich waren. Jodwasserstoffsäure wirkt auf Dehydracetsäure verharzend, dagegen führen Zink und Salzsäure sie in eine neue wasserstoffreichere Säure über, welche aus Alkohol in zu Blättern vereinigten mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Wasser leichter löslich ist, keine Eisenreaction giebt und bei 187° schmilzt. *Dehydracetsäuremethyläther*, aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 323 und 1099. — (2) Dehydracetsäure bildet sich auch bei längerem Erhitzen von Acetessigäther am Rückflufskühler oder im zugeschmolzenen Rohre. Aus 500 g wurden durch zehntägiges Kochen 16 g Dehydracetsäure erhalten. — (3) 30 g Dehydracetsäure gaben 5 g reines Aceton; die Gleichung erfordert 6·1 g.

dem Silbersalz dargestellt, bildet gelbe vierseitige Prismen vom Schmelzpunkt 91°. Der auf analoge Art erhaltene *Dehydracetsäureäthyläther* schmilzt bei 91·6°. Durch Eindampfen seiner Lösung in alkoholischem Ammoniak entsteht das Amid $C_8H_7O_3.NH_2$. Leichter wird dasselbe durch Eindampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in wässeriges Ammoniak erhalten. Es ist in Aether, Alkohol und heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; doch scheidet es sich aus letzterem erst nach längerem Stehen in zu Kugeln vereinigten Nadeln aus. Das *Dehydracetamid* schmilzt bei 208·5°, beginnt aber schon bei 130° zu sublimiren. Auf ähnliche Art erhält man mit Anilin das *Dehydracetanilid* $C_8H_7O_3 . NHC_6H_5$, in Alkohol und Aether leicht lösliche, feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, die mit Wasserdämpfen (nicht für sich) flüchtig sind. Es ist in verdünnter Salzsäure löslich und giebt mit Platinchlorid ein sehr zersetzliches Doppelsalz. Mit concentrirter Salzsäure zerfällt es beim Erwärmen in Anilin und Dehydracetsäure. Phosphorchlorür wirkt bei Siedetemperatur auf Dehydracetsäure nicht ein. Trägt man Phosphorchlorid in eine warme Auflösung von Dehydracetsäure in Phosphoroxychlorid ein, so tritt lebhafte Reaction ein, an der sich 2 Mol. Phosphorchlorid betheiligen. Beim Eingiefsen in Wasser wird ein gelbes Harz erhalten, welches an verdünnte Natronlauge eine färbende Substanz abgiebt, während krystallinisches *Dehydracetchlorid* $C_8H_6O_2Cl_2$ zurückbleibt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 101°; es ist nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und wird erst bei 200° durch Wasser in Dehydracetsäure zurückverwandelt. *Monochlordehydracetsäure* $C_8H_7ClO_4$ erhält man durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform als kleine, in Alkohol lösliche, bei 93° schmelzende Nadeln. *Monobromdehydracetsäure* $C_8H_7BrO_4$ entsteht durch Erwärmen der Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform mit Brom auf 30 bis 40°. Sie bildet gelbliche Krystallkörner, die bei 134° schmelzen. Die Ausbeute an beiden Säuren ist gering. — Die bisher beobachteten Eigenschaften

der Dehydracetsäure finden ihren vorläufigen Ausdruck etwa in folgender Formel :

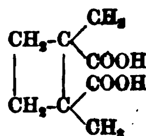


O. Hempel (1) theilte Seine (2) Untersuchung über die *Oxydationsproducte des Terpins* (3) ausführlich mit. Neu beschrieben sind *terpenyls. Baryum* und *Calcium*. Beide sind weifse, amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver. Ihre wässerige Lösung reagirt wie die der anderen Salze sauer. Die mit Baryt- resp. Kalkhydrat neutralisirte Lösung scheidet bei jedesmaligem Eindampfen kohlens. Salz ab und enthält selbst nach fünfmaligem Eindampfen und Wiederauflösen zu viel Base. Diefs Verhalten erinnert an das der Terebin- und Diaterebinsäure. Die *Terebentilsäure* von Personne (4) konnte Hempel nicht erhalten.

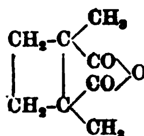
A. Prehn (5) hatte bei der Darstellung von Methacrylsäure aus Citraconsäureanhydrid neben methacryls. Calcium ein schwerlösliches Kalksalz erhalten, dessen Säure bei 232° siedete und bei — 20° noch nicht fest wurde. Wie nun R. Fittig (6) mittheilt, ist diese Säure, die *Xeronsäure*, oder vielmehr ihr *Anhydrid*, welches Er (7) später als ein Zersetzungsproduct des Citraconsäureanhydrids erkannte, bereits in dem zu jenen Versuchen Prehn's benutzten Citraconsäureanhydrid enthalten. Löst man das letztere in Wasser, so bleiben dunkle Oeltropfen zurück, die nach einmaliger Destillation mit Wasserdämpfen beim Erwärmen mit Wasser und Kalkspathpulver dasselbe schwer lösliche Kalksalz gaben. Die Xeronsäure hat die bisher

(1) Ann. Chem. 180, 71. — (2) Jahresber. f. 1875, 396 und 583. — (3) Zur *Darstellung des Terpins* fand Hempel folgende Verhältnisse am zweckmäfsigsten : 8 Terpentinöl, 2 Salpetersäure von 1·25 bis 1·3 spec. Gew. und 2 Alkohol. — (4) Jahresber. f. 1856, 605. — (5) Jahresber. f. 1875, 536 und 537. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 116. — (7) Dieser Bericht S. 554.

nur an lactidartigen Säureanhydriden, wie Aconsäure (1), Terebinsäure (2) und Bromoxypiperimid (3) beobachtete Eigenthümlichkeit, sich bei der Zersetzung ihrer Salze durch eine stärkere Säure stets in Form ihres *Anhydrids* abzuscheiden, so dafs die eigentliche Säure bis jetzt noch gar nicht bekannt ist. Die genauere Untersuchung durch R. Fittig und L. Paul ergab Folgendes. Erwärmt man das vorerwähnte *Kalksalz*, welches die Formel $C_8H_{10}O_4Ca + H_2O$ besitzt und sein Krystallwasser erst bei 130 bis 140° verliert, mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich *Xeronsäureanhydrid* $C_8H_{10}O_3$ als farbloses Oel ab, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, sich mit Wasserdämpfen sehr leicht verflüchtigt und, für sich destillirt, bei 242° ohne Zersetzung siedet. Es löst sich in kalter concentrirter Sodalösung beim Schütteln äufserst langsam, schneller beim Erwärmen, sowie in Ammoniak. Die verdünnte, durch Abdampfen neutralisirte Lösung in Ammoniak giebt mit Chlorcalcium in der Kälte keinen, beim Erwärmen einen dicken weifsen Niederschlag des Calciumsalzes. Das *Barymsalz* $C_8H_{10}O_4Ba + {}^1/_2 H_2O$ wird auf gleiche Art erhalten und ist dem Calciumsalz sehr ähnlich. Es wird bei 140° wasserfrei und verändert sich bei 180° nicht weiter. Das auf analoge Weise erhaltene *Silbersalz* $C_8H_{10}O_4Ag_2$ ist ein weifser, auch in siedendem Wasser sehr wenig löslicher, lichtbeständiger Niederschlag. Die Xeronsäure ist wahrscheinlich als *Dimethacrylsäure* aufzufassen:



Xeronsäure



Xeronsäureanhydrid.

E. Neison (4) konnte bei einer Wiederholung der Versuche von O. N. Witt (5) das von Diesem beschriebene wasser-

(1) Vgl. Swarts, Jahresber. f. 1873, 585 und Meilly, Jahresber. f. 1873, 586; f. 1874, 610. — (2) Fittig und Mielck, Jahresber. f. 1874, 619. — (3) Dieselben, Jahresber. f. 1874, 658. — (4) Chem. Soc. J. 1876, 1, 325. — (5) Jahresber. f. 1874, 625.

haltige *sebacins. Kobalt* nicht erhalten, sondern nur das wasserfreie purpurblaue Salz. Er fand Seine (1) früheren Resultate bestätigt.

Derselbe (2) hat eine Anzahl von *Sebacinsäureäthern* beschrieben. *Sebacinsäuremethyläther* $C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$ ist schon von Carlet (3) obwohl nicht rein erhalten worden. Neison löst in reinem Methylalkohol das zweifache Gewicht Sebacinsäure unter Erwärmen auf, fügt allmählich das zweifache Volumen concentrirter Schwefelsäure zu und erwärmt die Mischung unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird Wasser zugefügt, die ölige Schicht gut mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Chlorcalcium und Potasche getrocknet und abdestillirt. Der Rückstand wird noch einige Zeit auf 120° erhitzt und stellt dann nach dem Erkalten eine weiſse wachsartige Masse dar. Der so erhaltene rohe Aether wird durch Kochen mit einer sehr verdünnten Sodalösung, nochmaliges Aufnehmen in Aether, Abdestilliren des letzteren und Erhitzen auf 150° gereinigt. Er bildet ein weiſses Wachs von starkem, ziemlich angenehmem Geruch. Durch freiwillige Verdunstung der ätherischen Lösung kann er in kleinen perlglänzenden Nadeln oder Tafeln erhalten werden. Aether und heiſser Alkohol lösen ihn leicht, kalter Alkohol langsam, aber in beträchtlicher Menge. In kaltem Wasser ist der Sebacinsäuremethyläther nicht, in heiſsem ein wenig löslich. Von Alkalien wird er leicht, von kohlens. Alkalien nicht verseift. Er schmilzt bei 38° und wird bei —25 bis —30° hart und spröde. Bei etwa 288° siedet er, jedoch nicht ohne Zersetzung; das Destillat ist braun, kann aber durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Thierkohle entfärbt werden. *Sebacinsäureäthyläther* $C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ ist schon wiederholt, zuletzt von Carlet (a. a. O.) untersucht worden. Neison stellte ihn durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische

(1) Jahresber. f. 1874, 920. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 1, 314. — (3) Jahresber. f. 1853, 429.

Lösung von Sebacinsäure dar und reinigte ihn zuerst ähnlich wie den Methyläther, dann, da er unzersetzt siedet, durch fractionirte Destillation. Er bildet ein farbloses Oel vom spec. Gew. 0·9650 bei 16° und von starkem, an Melonen erinnerndem Geruch. Bei —4·5° erstarrt er zu einem weifsen Wachs, das aus Knötchen winziger Nadeln und Tafeln besteht und bei —30 bis —35° hart und brüchig wird. Der Aether siedet ohne Zersetzung bei 307 bis 308°. In den Löslichkeitsverhältnissen und dem Verhalten gegen Alkalien schliefst er sich dem Methyläther an. *Saurer Sebacinsäureäthyläther* bildet sich neben dem neutralen in geringer Menge (bei Anwendung von 5 Th. Alkohol auf 1 Thl. Sebacinsäure 10 bis 15 Proc. des neutralen), ist jedoch noch nicht rein erhalten. Er löst sich beim Kochen mit kohlens. Natron oder beim Schütteln mit kalter Natronlauge, jedoch wird ein erheblicher Theil dabei zersetzt. Auf Zusatz von Säuren zu einer solchen Lösung scheidet er sich, gemischt mit etwas Sebacinsäure und neutralem Aether, als ein Oel aus, welches bei 10° leicht in schneeweifsen zarten Nadeln krystallisirt. *Sebacinsäureamyläther* $C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$ wird wie der Aethyläther dargestellt und bildet nach der Reinigung ein fast farbloses Oel von sehr starkem, angenehmem Fruchtgeruch und dem spec. Gew. 0·9510 bei 18°. Beim Erhitzen wird es ganz farblos. Kühlt man es ab, so bilden sich schon bei —5° dünne Nadeln, die bei weiterer Abkühlung an Menge zunehmen, aber selbst bei — 35° ist der gröfste Theil noch flüssig. Die Nadeln verschwinden erst bei + 10° wieder, sofort bei Zusatz einer Spur Wasser. Der Amyläther siedet oberhalb 360°. Er löst sich nicht in Wasser, leicht in kaltem und heifsem Alkohol, unbegrenzt in Aether. Von siedenden kohlens. Alkalien oder kalten wässerigen Alkalilösungen wird er nicht angegriffen, durch alkoholische Alkalilösungen schon in der Kälte zersetzt. Läfst man eine verdünnte alkoholische Aetznatronlösung auf einen Ueberschufs des Aethers langsam einwirken, so bildet sich eine erhebliche Menge von *saurem Sebacinsäureamyläther* $C_{10}H_{17}O_4(C_5H_{11})$. Die so erhaltene Lösung scheidet bei freiwilligem Verdunsten sebacins. Natron, dann auf Zusatz von Wasser den unzerlegten Theil des neu-

tralen Aethers aus, während das Natronsalz des sauren Aethers in Lösung bleibt und durch Verdampfen als weifse, sehr zerfliefsliche Masse erhalten werden kann, die man durch mehrmalige Behandlung mit Alkohol und Wasser reinigt. Durch vorsichtige Zersetzung dieses Salzes mit Essigsäure wird der saure Sebacinsäureamyläther als ein gelbliches Oel erhalten, das bei 10° zu einer weifsen krystallinischen Masse erstarrt, bei 325° in Sebacinsäure und neutralen Aether zerfällt. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, ein wenig in kaltem Wasser.

A. Villiers (1) hat *Palmitylchlorid* $C_{16}H_{31}OCl$ (2) dargestellt, indem Er das im Wasserbade getrocknete Natronsalz der Palmitinsäure (3) mit 1 Mol. Phosphorchlorid gelinde erwärmte und zuletzt zur Verdünnung der Masse etwas Benzol zusetzte. Man zieht aus dem Rückstande das Palmitylchlorid mit siedendem Benzol aus, welches es beim Verdunsten als etwas bräunliche Masse vom Schmelzpunkt 50° hinterläfst. Es brennt mit grüner Flamme, wird durch kaltes Wasser langsam, durch heifses schnell zersetzt und schwärzt sich beim Erhitzen. Durch Erhitzen desselben mit palmitins. Natron auf 150° erhält man *Palmitinsäureanhydrid* $(C_{16}H_{31}O)_2O$, welches beim Verdunsten seiner Auflösung in Benzol als weifse brüchige Masse vom Schmelzpunkt 64° zurückbleibt. Erhitzt man Palmitylchlorid mit ½ Mol. wasserfreiem Glycerin, so bildet sich unter Salzsäureentwicklung *Chlorhydrodipalmitin* $C_3H_5Cl(O\,.\,C_{16}H_{31}O)_2$ nach der Gleichung:



$$2\,C_{16}H_{31}OCl + C_3H_8O_3 = C_3H_5Cl(O\,.\,C_{16}H_{31}O)_2 + HCl + H_2O.$$

Gleichzeitig entsteht Monopalmitin. Man trennt beide Körper, nachdem man die Masse zur Entfernung des überschüssigen Glycerins und der Palmitinsäure mit Wasser, Aether und Kalk behandelt hat, durch heifsen Aether; beim Erkalten der Lösung

(1) Compt. rend. 82, 901. — (2) Villiers nennt es Margarylchlorid. — (3) Dieselbe war aus „Stearinsäure" des Handels durch wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol abgeschieden und schmolz bei 60°. Villiers bezeichnet sie ebenfalls als Margarinsäure.

scheidet sich das Palmitin in warzigen Körnern aus, während das Chlorhydrodipalmitin gelöst bleibt. Letzteres schmilzt gegen 44°.

G. Goldschmiedt (1) hat das Verhalten einiger höheren Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ gegen Jodwasserstoffsäure untersucht und gefunden, dafs dieselben hierdurch leicht in Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ übergehen. *Oelsäure* wird in *Stearinsäure* umgewandelt, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure vom Siedep. 127° und amorphem Phosphor etwa 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 200 bis 210° erhitzt, sodann dieses öffnet, nach Entweichen des Phosphorwasserstoffs wiederum zuschmilzt und nochmals erhitzt. Die flüssige Oelsäure war nun ganz verschwunden und durch eine krystallinische Masse ersetzt. Die überschüssige Jodwasserstoffsäure wurde abgegossen, die feste Masse wiederholt unter Wasser geschmolzen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure hielt noch etwas Jod hartnäckig fest und war davon nur durch Behandeln der verdünnt-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam zu befreien, worauf sie nochmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die *Elaïdinsäure* giebt bei derselben Behandlung ebenfalls Stearinsäure. Von der *Erucasäure* hatte Goldschmiedt schon früher (2) angegeben, dafs sie durch Jodwasserstoffsäure in eine mit der *Behensäure* wahrscheinlich isomere Säure übergeführt werde. Die genauere Untersuchung der letzteren hat die vollkommene Identität mit Behensäure ergeben. Die mit der Erucasäure isomere *Brassidinsäure* wird durch dasselbe Verfahren ebenfalls in Behensäure umgewandelt. Bezüglich der angeknüpften theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

A. Claus und Hassenkamp (3) theilten Versuche über die *Ricinusölsäure* mit. Zur Reinigung dieser Säure fällen Sie die rohe Ricinusölseife fractionirt mit Chlorcalcium. Giebt man die ersten Fractionen, etwa $^1/_3$ der ganzen Fällung entsprechend, verloren, so repräsentiren die folgenden $^3/_6$ der Fällung reinen

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 366. — (2) Jahresber. f. 1874, 920. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1916.

ricinusöls. Kalk. Jodwasserstoff scheint bei 100 bis 170° auf Ricinusölsäure wenig einzuwirken. Setzt man aber zu einer erwärmten Emulsion von Ricinusölsäure mit wenig Wasser nach und nach Phosphor und Jod hinzu, so erhält man ein gelbes Oel von der Formel $C_{18}H_{33}JO_2$. Diese *Jodstearidensäure* addirt leicht 2 Atome Brom und bildet so eine Säure $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$. Behandelt man Jodstearidensäure mit nascirendem Wasserstoff (Zinkfeile und verdünnte Salzsäure), so geht sie in *Stearinsäure* über.

G. Johnston (1) hat die Beobachtung gemacht, daſs *Stearinsäure*, welche bei gewöhnlichem Druck fast ohne Veränderung destillirt werden kann, eine vollständige Spaltung in Kohlenwasserstoffe, Wasser, Kohlensäure und geringe Mengen von Säuren und Ketonen erleidet, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäſs wiederholt (4 mal und öfter) destillirt. Hierzu diente Anfangs eine Glasröhre, später ein eigens construirter Apparat von Kupfer, in welchem die Destillation ohne Oeffnung des Apparates so oft wiederholt wurde, bis das Destillat nicht mehr erstarrte. In der so erhaltenen Flüssigkeit fand Johnston auſser Wasser (1/6 des Gewichts) sämmtliche Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} von C_6 bis C_{15} und sämmtliche Glieder der Reihe C_nH_{2n} von C_5 bis C_{15} auf. Noch niedere Glieder beider Reihen sind in den gebildeten Gasen enthalten. Johnston knüpft hieran Betrachtungen über den Mechanismus des Zerfalls der Stearinsäure.

M. Schalfeef (2) hat gefunden, daſs die nach Brodie (3) aus Bienenwachs dargestellte *Cerotinsäure* durch partielle Fällung des Bleisalzes in eine ganze Reihe von Körpern zerlegt werden kann, von denen bisher nur eine Säure in vollständig reinem Zustande erhalten wurde. Diese kann auch durch Umkrystallisiren von Brodie's Säure aus Aether dargestellt werden.

(1) Chem. Soc. J. 1876, 1, 8. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 278 (Corresp.) und 1688 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 450 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1847 und 1848, 701.

Sie schmilzt bei 91° (Brodie's Säure bei 78 bis 79°) und scheint die Formel $C_{34}H_{68}O_2$ zu besitzen.

Aromatische Säuren.

Wie schon auf S. 494 erwähnt wurde, hat W. Michler (1) durch Erwärmen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd auf 50° das Chlorid einer *Dimethylamidobenzoësäure* erhalten. Das Product der Reaction, welche auch schon bei gewöhnlicher Temperatur gelingt, ist eine blau gefärbte, von Krystallen durchzogene Masse. Entfernt man daraus das überschüssige Chlorkohlenoxyd durch einen trockenen Kohlensäurestrom und behandelt dann mit Wasser, so scheidet sich Dimethylamidobenzoësäure aus, welche man durch mehrmaliges Waschen mit kaltem Alkohol von dem anhängenden Farbstoff befreit und durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in breiten, kurzen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 235° erhält. Sie löst sich sowohl in Kali wie in Salzsäure, aber nicht in wässeriger Essigsäure, zeigt also die Eigenschaften einer Amidosäure. Die Reaction verläuft in 2 Phasen :



$$2N(CH_3)_2C_6H_5 + COCl_2 = N(CH_3)_2C_6H_5, HCl + N(CH_3)_2C_6H_4COCl;$$
$$N(CH_3)_2C_6H_4COCl + HOH = HCl + N(CH_3)_2C_6H_4COOH.$$

Eine mit der so entstehenden Dimethylamidobenzoësäure identische Säure erhält man durch dreistündiges Erhitzen von 1 Mol. Paramidobenzoësäure mit 2 Mol. Methyljodid und 3 Mol. in Methylalkohol gelöstem Kalihydrat am Rückflufskühler. Sie gehört also in die Parareihe und ist von der isomeren Säure von Griefs (2) verschieden. Die von W. Michler und A. Gradmann (3) in analoger Weise erhaltene und gereinigte *Diäthylamidobenzoësäure* $C_6H_4N(C_2H_5)_2CO_2H$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in kleinen gelblichen Blättchen vom Schmelzpunkt 188°.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 400. — (2) Jahresber. f. 1878, 785. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1912.

Das *Silbersalz* $C_6H_4N(C_2H_5)_2CO_2Ag$ ist ein weifser Niederschlag. Mit Salzsäure und Platinchlorid verbindet sie sich zu dem Doppelsalze $[C_6H_4N(C_2H_5)_2CO_2H, HCl]_2 + PtCl_4$, das rothe Kryställchen bildet. Aus Paramidobenzoësäure, Aethyljodid und Kalihydrat wurde dieselbe Säure erhalten.

F. Rotering und Th. Zincke (1) besprechen die Umwandlung der *Ketonsäuren* (α- und β-Benzoylsäure (2) Benzoylisophtalsäure (3)) in *Hydrosäuren* durch anhaltende Einwirkung des Natriumamalgams und sprechen Ihre Ansicht aus, dafs dieselbe Reaction auf die meisten, die Ketongruppe CO oder die Alkoholgruppe OH enthaltenden Verbindungen ausdehnbar sein werde, wofür Sie Beispiele aus der Literatur anführen.

Im Anschlufs an die von Reimer (4) aufgefundene Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde durch Einwirkung von Chloroform und Alkalihydraten auf Phenole, haben K. Reimer und F. Tiemann (5) die gleiche Reaction mit Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Chloroforms in der Erwartung versucht, hierbei *aromatische Oxysäuren* zu erhalten. Der Versuch bestätigte die Voraussetzung. Chlorkohlenstoff wird durch eine wässerige, mit überschüssigem Alkali versetzte Phenollösung nur sehr langsam zersetzt, schneller durch eine verdünnte alkoholische Lösung. 28 Thl. Natronhydrat oder 36 Thl. Kalihydrat wurden in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und die Lösung mit soviel Alkohol verdünnt, dafs Chlorkohlenstoff darin keine Trübung mehr hervorbrachte. Darauf wurden 10 Thl. Phenol und 17 Thl. Chlorkohlenstoff hinzugefügt und das Gemisch 2 bis 3 Tage in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Schon nach wenigen Stunden begann Chlornatrium resp. Chlorkalium sich auszuscheiden, dessen Menge nach Ablauf der oben angegebenen Zeit nicht mehr zunahm. Der hellrothe Röhreninhalt wurde stark mit Wasser verdünnt, Alkohol und unangegriffener Chlorkohlenstoff auf dem Wasserbade verjagt, die Lösung von harzigen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 812. — (2) Rotering, Jahresber. f. 1875, 595 ff. — (3) Blatzbecker, dieser Bericht, weiter unten. — (4) Dieser Bericht S. 485. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1285.

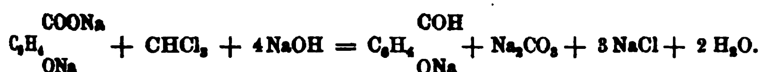
Producten abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Nach der Vertreibung des unzersetzten Phenols durch Wasserdampf zog dann Aether ein Gemisch von *Salicylsäure* und *Paraoxybenzoësäure* aus, welche vermittelst siedenden Chloroforms getrennt wurden. Es entstehen also gerade diejenigen Säuren, welche auch durch Oxydation der bei der entsprechenden Chloroformreaction entstehenden Aldehyde erhalten werden können. Auf die vorwiegende Bildung der einen oder anderen scheint, wie bei den Aldehyden, die Natur des angewendeten Alkalihydrates ohne Einfluſs zu sein.

K. Reimer und F. Tiemann (1) haben ferner die von Ersterem (2) entdeckte Reaction zur Darstellung aromatischer Aldehyde aus Phenolen auf aromatische Oxysäuren ausgedehnt und sind so zu *Aldehydoxysäuren* gelangt. Nach den bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalien auf Phenol gemachten Erfahrungen und unter der Annahme, daſs nur das Phenolhydroxyl auf den von der eintretenden Aldehydgruppe einzunehmenden Platz von Einfluſs sei, stand zu erwarten, daſs auch aus den aromatischen Oxysäuren je zwei isomere Abkömmlinge hervorgehen würden, welche die Gruppe COH in der Ortho- resp. Parastellung zum Hydroxyl enthielten, falls nicht die Parastelle oder die beiden Orthostellen schon vorher durch andere Seitenketten besetzt waren. Die Versuche bestätigten diese Voraussetzung und zeigten auſserdem, daſs die Carboxylgruppe keinen Einfluſs auf die Eintrittsstelle des COH äuſsert und daſs sie, falls sie selbst die Parastellung zum Hydroxyl einnimmt (wie in der Paraoxybenzoësäure), durch den Aldehydrest COH verdrängt werden kann. 1. *Einwirkung von Chloroform auf Salicylsäure.* Wird Salicylsäure (14 Thl.) mit Natronhydrat (25 Thl.), Wasser (50 Thl.) und Chloroform (15 Thl.) 5 bis 6 Stunden am Rückfluſskühler gekocht, so entstehen zwei Säuren, deren Trennung von unveränderter Salicylsäure und harzigen Verunreinigungen auf ihrer Löslichkeit in saurem schwefligs. Natron und deren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1268. — (2) Dieser Bericht S. 485.

Trennung von einander auf ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser beruht. Die *Paraldehydosalicylsäure* $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\COH\end{cases}$ krystallisirt aus heifsem Wasser in langen feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 248 bis 249° (uncorr.). Sie ist in kaltem Wasser und in Chloroform fast unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in heifsem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge nicht, durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Die Säure läfst sich sublimiren, doch schmilzt die sublimirte einige Grade niedriger. Sie zersetzt kohlens. Natron unter Kohlensäureentwicklung und giebt mit saurem schwefligsaurem Natron eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Zur Ermittelung ihrer Constitution wurde das mittelst Calciumcarbonat dargestellte primäre Calciumsalz mit der äquivalenten Menge Kalkhydrat und dem 3- bis 4fachen Volum reinen Sandes in kleinen Portionen destillirt. Das *Calciumsalz* ist ungemein löslich und erstarrt erst krystallinisch, wenn fast alles Wasser aus der Lösung verjagt ist. Bei der eben erwähnten Reaction lieferte es *Paraoxybenzaldehyd* (Schmelzp. 115 bis 116°). Die zweite Säure, *Orthoaldehydosalicylsäure* $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\COH\end{cases}$ ist in Wasser weit löslicher, als die erste. Die heifse wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus feinen verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse. Sie schmilzt bei 166° (uncorr.) und ist unzersetzt sublimirbar. Ihre wässerige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid roth, jedoch weniger dunkel als die der Parasäure, gefärbt. Sie zersetzt Natriumcarbonat und bildet mit Natriumhydrosulfit eine sehr lösliche Verbindung. Ihr primäres *Calciumsalz*, welches ebenfalls sehr leicht löslich ist, liefert bei der Destillation mit Kalkhydrat Salicylaldehyd. — 2. *Einwirkung von Chloroform auf Paraoxybenzoësäure.* Die angewendeten Mengenverhältnisse waren dieselben wie bei der Salicylsäure, die Producte, *Orthoaldehydooxydracylsäure* und *Paroxybenzaldehyd* wurden in derselben Weise isolirt und zuletzt mit Hülfe von Sodalösung getrennt, welche aus einem Gemisch

beider zunächst die Orthoaldehydooxydracylsäure aufnimmt. Diese Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen, baumartig verwachsenen, hellgelben prismatischen Krystallen. Sie schmilzt bei 243 bis 244° (uncorr.) und sublimirt unzersetzt in langen weifsen Nadeln. Sie ist in Chloroform und kaltem Wasser wenig, mehr in siedendem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Ihre wässerige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Gegen Natriumcarbonat und -hydrosulfit verhält sie sich wie die obigen Säuren. Ihr primäres *Calciumsalz* ist schwer löslich und giebt bei der Destillation salicylige Säure neben kleinen Mengen von Phenol. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung :



$$C_6H_4\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix} + CHCl_3 + 4NaOH = C_6H_4\begin{matrix}COH\\ONa\end{matrix} + Na_2CO_3 + 3NaCl + 2H_2O.$$

F. Fittica (1) hat Seine (2) Versuche über *Nitrobenzoësäure* fortgesetzt. Er verfährt bei der Darstellung folgendermafsen. 1 Thl. gepulverte Benzoësäure wird in ein Gemisch von 2 Thl. Salpetersäure mit dem spec. Gew. 1·4 und 2 Thl. conc. Schwefelsäure mit der Vorsicht eingetragen, dafs die Temperatur nicht über 60° steigt. Man überläfst dann das Gemisch sich selbst, bis die Temperatur desselben stetig zu sinken beginnt, schüttet es dann in Wasser, krystallisirt die beim Erkalten abgeschiedene Säure einmal um und reinigt sie von beigemischter Benzoësäure durch Destillation mit Wasserdampf. Die rückständige Lösung wird filtrirt, die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle ausgewaschen, in heifsem Wasser gelöst und mit kohlens. Baryum gesättigt. Das beim Abkühlen auskrystallisirte Baryumsalz wird längere Zeit ausgewaschen und heifs mit Salzsäure zersetzt. Die so erhaltene Säure schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 135 bis 136°. Ob sie mit der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure identisch ist, läfst Fittica einstweilen unentschieden (3). Jedenfalls liefert sie bei der Reduction mit Zinn

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 788. — (2) Jahresber. f. 1875, 565. — (3) Hiernach ist die Anmerk. (4) im Jahresber. f. 1875, 565 zu corrigiren.

und Salzsäure dieselbe bei 154 bis 156° schmelzende Amidobenzoësäure wie letztere. Man kann diese auch erhalten, indem man die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127 oder 135° in verdünntem, überschüssigem (1) wässerigem Ammoniak *in der Kälte* löst, das die Lösung enthaltende Gefäfs in Wasser von 70 bis 80° bringt und so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis eine Probe durch weiteres Einleiten nicht mehr getrübt wird. Sie unterscheidet sich von der Metaamidobenzoësäure hauptsächlich durch folgende Eigenschaften. Sie schmilzt bei 154 bis 156°, bisweilen auch bei 156 bis 158°, ist fast geschmacklos und schwieriger als jene in Wasser löslich. Ihr *Bleisalz* $[C_6H_4(NH_2)CO_2]_2Pb$ (durch Ausfällen der wässerigen Lösung der Säure oder besser des Ammoniumsalzes mit essigs. Blei erhalten) ist ein schweres, gelbes, in 400 Thl. heifsen Wassers lösliches Pulver (metamidobenzoës. Blei kleine, farblose, in heifsem Wasser leicht lösliche Nadeln). Ihre *Verbindung mit Schwefelsäure* $[C_6H_4(NH_2)CO_2H]_2H_2SO_4 + H_2O$ unterscheidet sich ebenfalls von schwefels. Metamidobenzoësäure in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit erheblich. Fittica hebt noch hervor, dafs eine absichtlich mit Benzoësäure verunreinigte Metanitrobenzoësäure (Schmelzpunkt (130°) doch mit Schwefelammonium die bei 174° schmelzende Metamidobenzoësäure lieferte. Fittica (2) versuchte ferner, zu dem Aether der Nitrobenzoësäure vom Schmelzp. 127° dadurch zu gelangen, dafs Er eine Lösung von Benzoësäure in absolutem Aether, der die berechnete Menge Aethylnitrat beigemischt war, in concentrirte Schwefelsäure so einfliefsen liefs, dafs die Temperatur nicht über 75° stieg. Als Producte wurden hierbei nach der Reinigung erhalten: Metanitrobenzoësäureäther, Benzoësäureäther und eine bei 270 bis 280° siedende Flüssigkeit, welche beim Verseifen eine *Verbindung von Benzoësäure und Nitrobenzoësäure* (3) in kleinen,

(1) Wendet man nur so viel Ammoniak an, als zur Bildung des neutralen Salzes erforderlich ist, so erhält man statt der Amidobenzoësäure eine bei etwa 158 bis 160° schmelzende Verbindung derselben mit Nitrobenzoësäure (vom Schmelzpunkt 135°). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 794. — (3) Vgl. H. Salkowski im folgenden Artikel.

in heißem Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 137° und Erstarrungspunkt 130° lieferte. Durch kohlens. Baryt wurde dieselbe in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 128 bis 130° zerlegt.

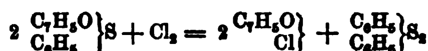
H. Salkowski (1) hat das von Ihm (2) beschriebene *benzoëparanitrobenzoës. Baryum* direct aus Benzoësäure und Paranitrobenzoësäure darzustellen vermocht und zwar sowohl in der Wärme, wie bei ruhigem Stehen der passend hergestellten kalten Lösung. Im letzteren Falle scheidet es sich in großen farblosen, gelblichen oder schwach bräunlichen Drusen linsenförmiger Krystallaggregate, sehr ähnlich denen des benzolsulfos. Baryums aus von der Formel $C_6H_5CO_2 . Ba . CO_2 . C_6H_4(NO_2)$. Es ist häufig durchwachsen von Blättchen gleichzeitig ausgeschiedenen paranitrobenzoës. Baryums, welches sich bisweilen auch in größeren durchsichtigen Krystallen bildet. Die aus dem reinen Salz abgeschiedene Säure schmilzt bei 191 bis 192°. Salkowski beobachtete bei dieser Gelegenheit ein *saures paranitrobenzoës. Baryum* von der Formel $(C_6H_4 . NO_2 . CO_2)_2Ba + C_6H_4(NO_2)CO_2H$.

J. J. van Renesse (3) constatirte, daſs beide isomere *Orthonitrometabrombenzoësäuren* in alkoholischer Lösung auf Cyankalium reagiren, während nach v. Richter's (4) Hypothese die eine derselben mit Cyankalium nicht in Reaction treten sollte.

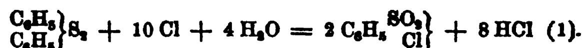
Nach R. Schiller und R. Otto (5) ist der durch Wechselwirkung von Benzolsulfhydrat und Benzoylchlorid entstehende Körper nicht, wie Michler (6) angiebt, Benzoldisulfid, sondern der von Michler gesuchte *Thiobenzoësäurephenyläther* $C_7H_5O . S.C_6H_5$. Am leichtesten bildet sich derselbe beim Erhitzen der genannten Substanzen im geschlossenen Rohre auf 120°. Er krystallisirt aus heiſsem Weingeist oder Benzol in oft zolllangen, farblosen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 56°. Auch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 24. — (2) Jahresber. f. 1875, 568. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1458. — (4) Jahresber. f. 1875, 291. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1634. — (6) Jahresber. f. 1875, 504.

in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich reichlich, in Wasser ist er unlöslich. Bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser entstehen Benzoësäure, Benzolsulfonsäure, deren Chlorid und Salzsäure, wahrscheinlich nach den Gleichungen:



$$2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + Cl_2 = 2\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$$



$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 10\,Cl + 4\,H_2O = 2\,C_6H_5\left.\begin{matrix}SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 8\,HCl \;(1).$$

Bei Ausschluſs von Wasser entstehen als Endproducte Chlorschwefel, Benzoylchlorid und verschiedene Chlorsubstitutionsproducte des Benzols. *Parathiobenzoësäuretoluyläther* $C_7H_5O . S . C_7H_7$ wird auf analoge Art dargestellt und zeichnet sich durch sein Krystallisationsvermögen aus. Bei langsamem Erkalten seiner alkoholischen Lösung scheidet er sich in groſsen wasserhellen, glasglänzenden Säulen aus. Er löst sich nicht in Wasser, reichlich in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 75°. Beide Thiobenzoësaureäther verhalten sich gegen Kalilauge wie die Michler'schen Thioäther.

H. Kupferberg (2) ist es gelungen, die *Paraoxybenzoësäure*, welche sich bekanntlich (3) aus *Salicylsäure* darstellen läſst, umgekehrt in Salicylsäure überzuführen. Diese Reaction, welche Ost entgangen war, tritt ein, wenn neutrales paraoxybenzoës. Natron auf 280 bis 295° etwa 6 Stunden lang im Kohlensäurestrom erhitzt wird. Die im Rückstande (als basisches Salz) enthaltene Säure besteht unter diesen Bedingungen zu 56 Proc. aus Salicylsäure, während bei 300 bis 320° etwa 40 Proc., bei 320 bis 340° nur etwa 20 Proc., dagegen zwischen 220 und 260° nur Spuren von Salicylsäure erhalten wurden.

Broughton (4) stellt *Salicylsäure* und Carbolsäure aus dem ätherischen Oele von Andromeda Leschenaultii, welche Pflanze in unerschöpflicher Menge auf den Neilgherriehügeln wächst, dar. Dieses Oel besteht fast nur aus Salicylsäuremethyl-

(1) Schiller und Otto, dieser Bericht S. 449. — (2) J. pr. Chem. [2] 13, 103. — (3) Ost, Jahresber. f. 1874, 639; f. 1875, 559. — (4) N. Rep. Pharm. 25, 311.

äther. Nach bekannten Methoden wird daraus Salicylsäure und durch Destillation derselben mit Kalk und Sand reine Carbolsäure gewonnen (1).

H. Kolbe (2) theilte Weiteres über die praktische *Anwendung der Salicylsäure* mit.

J. Biel (3) theilte eine Beobachtung über *sublimirte Salicylsäure* mit, nach welcher dieselbe sich allmählich freiwillig in Kohlensäure und Phenol zersetzt. Die Kohlensäure wurde durch Barytwasser, das Phenol durch den Geruch erkannt, während der Nachweis des letzteren durch Reactionen nicht gelang. Er verwirft daher die sublimirte Säure für den medicinischen Gebrauch.

B. Kohlmann (4) tadelt an den bisher zur reichlicheren *Auflösung* der *Salicylsäure* (welche viel mehr als 300 Thl. Wasser zur Auflösung erfordere) für technische und medicinische Zwecke vorgeschlagenen Substanzen (5), dafs dieselben entweder, wie das alkalisch reagirende phosphors. Natron, die spezifische Wirkung der Salicylsäure aufheben oder, wie das Glycerin, sich erst dann bewähren, wenn sie quantitativ vorherrschen. Er empfiehlt das essigs. Ammoniak, mittelst dessen man eine 20 procentige Salicylsäurelösung herstellen könne. Zur Bereitung derselben löst man 10 Thl. Salicylsäure in 24 Thl. officinellem Ammoniak und setzt dann 16 Thl. oder so viel officinelle verdünnte Essigsäure zu, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Der Geschmack dieser Lösung ist salzig aber nicht unangenehm.

A. Vogel (6) besprach ebenfalls die *Löslichkeit* der *Salicylsäure* in Wasser und in Glycerin, J. C. Thresh (7) die in Lösungen von Borax, phosphors. Natron und citronens. Kali. Thresh findet, dafs zwischen diesen Salzen und der Salicylsäure eine gewisse, noch nicht näher bestimmte Reaction statt-

(1) Der Preis der auf diese Weise dargestellten Salicylsäure soll sich auf 4 Shilling, der der Carbolsäure auf 5 bis 7 Sh. per Pfund stellen. — (2) J. pr. Chem. [2] **13**, 106; Chem. Centr. 1876, 153. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 161. — (4) J. pr. Chem. [2] **14**, 286. — (5) Vgl. Bose, Jahresber. f. 1875, 571; Toussaint, ebendaselbst. — (6) N. Rep. Pharm. **25**, 178. — (7) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 429.

findet, dafs aber die Salicylsäure in allen diesen Lösungen ihre fäulnifs- und gährungshemmenden Eigenschaften in hohem Grade besitzt.

Ch. Göttig (1) stellte den bisher nicht beschriebenen *Salicylsäurediäthyläther* theils durch Erwärmen der Kaliumverbindung des Monäthyläthers mit Aethyljodid auf 160°, theils durch Kochen von basisch-salicyls. Kali mit Aethyljodid und etwas Alkohol am aufsteigenden Kühler und weitere Behandlung nach bekannten Methoden dar. Der Aether ist eine farblose, bei 160 bis 165° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·1005 und einem Geruch, der an den des Wintergrünöls erinnert. In Wasser ist er wenig, in Alkohol reichlicher löslich. Er bleibt bei —18° flüssig. Durch Alkalien zerfällt der Aether in Aethylsalicylsäure und Alkohol.

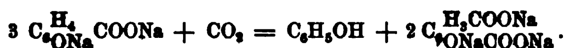
E. Gundelach (2) fand bei der Untersuchung eines käuflichen *chinas. Kalk's*, dafs derselbe aus einem Doppelsalz aus gleichen Molekülen von chinasaurem und essigsaurem Kalk bestand. Man kann dieses Doppelsalz erhalten, indem man Lösungen gleicher Mol. beider Salze mischt und concentrirt, bis es sich an den Wänden des Gefäfses auszuscheiden beginnt. Am nächsten Tage erscheint die Flüssigkeit durch ausgeschiedene, blumenkohlartig gruppirte Körnchen des Salzes $(C_7H_{11}O_6)(C_2H_3O_2)Ca + H_2O$ fest. Es ist in Wasser sehr löslich und kann durch Umkrystallisiren daraus gereinigt werden. In Alkohol ist es fast unlöslich. Das Krystallwasser entweicht bei 150° noch nicht, bei höherer Temperatur zersetzt sich das Salz.

A. Brückner (3) erhielt durch Eintragen von Paratoluylsäure in Brom die von Jannasch und Dieckmann (4) beschriebene *Parabromtoluylsäure*.

H. Ost (5) hatte früher gefunden, dafs sich das *basisch-salicyls. Natron* beim Erhitzen auf 300° nicht verändert. In

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1473. — (2) Compt. rend. 82, 1263. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 407. — (4) Jahresber. f. 1874, 647. — (5) Jahresber. f. 1875, 559.

weiterer Verfolgung Seiner Versuche hat Er (1) nun beobachtet, dafs beim Erhitzen des genannten Salzes im Kohlensäurestrom auf höher als 300° liegende Temperaturen eine Reaction der Art eintritt, dafs, in Fortsetzung des Salicylsäurebildungsprocesses, eine zweite und dritte Carboxylgruppe in das Molekül eintritt. Es entstehen so zwei neue Säuren, welche Ost *Orthophenoldicarbonsäure* und *Orthophenoltricarbonsäure* nennt. Ihre Bildung ist aber, analog der der Salicylsäure, nicht als auf einer einfachen Addition von Kohlensäure beruhend aufzufassen, sondern erfolgt beispielsweise für die Phenoldicarbonsäure nach der Gleichung :



$$3\,C_6{}^{H_4}_{ONa}COONa + CO_2 = C_6H_5OH + 2\,C_6{}^{H_2COONa}_{ONaCOONa}.$$

Unterhalb 340° (2) ist die Einwirkung der Kohlensäure sehr langsam; beide neuen Säuren entstehen gleichzeitig, die meiste Salicylsäure ist aber nach halb- bis einstündigem Erhitzen noch unverändert. Bei 360° verläuft die Reaction schon bedeutend schneller und bei 370 bis 380° (der günstigsten Temperatur) in wenigen Stunden (bei 50 g Substanz). Bei 400° wird die Kohlensäure am schnellsten aufgenommen, aber die Masse verkohlt dann schon stark. In allen Fällen entsteht vorwiegend die Tricarbonsäure. Will man vorzugsweise Dicarbonsäure gewinnen, so darf die Kohlensäure nur kurze Zeit, aber energisch (bei 400°) einwirken. Zur Trennung der Säuren wird die stark gefärbte alkalische Lösung des Retorteninhaltes mit Salzsäure stark angesäuert und längere Zeit gekocht, wodurch Verunreinigungen gefällt werden. Das Filtrat wird mit Ammoniak genau neutralisirt und mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt. Hierbei fällt nur das Barytsalz der Tricarbonsäure aus und zwar am vollständigsten, wenn man nach dem Zusatz von Chlorbaryum zum Sieden erhitzt und dann erkalten läfst. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch wiederholte Behandlung mit heifser Salzsäure

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 93. — (2) Zum Erhitzen diente ein Metallbad, zur Messung der Temperaturen ein Luftthermometer.

zersetzt; aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisirt die Tricar-bonsäure in meist stark gefärbten Krusten. Die von phenoltricar-bons. Baryt abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, wodurch Dicarbonsäure und etwa unveränderte Salicylsäure gefällt werden. Man trennt dieselben durch Digeriren mit heifsem Chloroform, in welchem die Dicarbonsäure ganz unlöslich ist. Ist neben wenig Tricarbonsäure sehr viel Dicarbonsäure zugegen, so ist das Verfahren etwas zu modificiren. *Orthophenoldicarbonsäure* $C_6\begin{matrix}H_3COOH\\OHCOOH\end{matrix}$ (1). Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigte Säure stellt farblose, der Salicylsäure sehr ähnliche Nadeln dar. Charakteristisch ist ihre Neigung zur Zwillingsbildung. Die Krystalle sind wasserfrei. Sie bedürfen im reinen Zustande etwa 500 Thl. Wasser von 10° und 160 Thl. von 100° zur Lösung. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine starke röthlich-violette Färbung. In Alkohol und Aether ist die Phenoldicarbonsäure leicht löslich. Durch Erhitzen auf 160° wird sie nicht verändert, bei etwa 200° beginnt sie zu sublimiren und kleine Mengen lassen sich ohne Rückstand verflüchtigen; in der Regel tritt jedoch eine partielle Zersetzung ein unter Bildung von Kohlensäure, Salicylsäure, Phenol und kohligem Rückstand. Mit Wasserdämpfen ist die Säure durchaus nicht flüchtig. Sie schmilzt erst über 270° unter Zersetzung. Die Phenoldicarbonsäure ist eine zweibasische Oxysäure und bildet demnach neutrale, saure und sogenannte basische Salze. Die neutralen Salze entstehen durch Neutralisation der Säure mit kohlens. Salzen; sie sind meistens in Wasser löslich (ausgenommen das Silber-, Blei- und Kupfersalz) und reagiren neutral. Das *Natronsalz* $C_6H_3(OH)(CO_2Na)_2$ ist äufserst löslich und krystallisirt nur bei starkem Abkühlen der concentrirten Lösung in breiten Nadeln, welche etwa zur Hälfte aus Krystallwasser bestehen und dieses an der Luft bis auf 2 Mol. verlieren. Das im Vacuum über

(1) Wir schliefsen uns für die freien Säuren der Schreibweise Ost's, für ihre Verbindungen der Raumersparnifs halber der üblichen an.

Schwefelsäure oder bei 160° entwässerte Salz nimmt diese 1 Mol. an der Luft sehr schnell wieder auf. Das *Barytsalz* krystallisirt in undeutlichen kleinen Nadeln, in der Hitze auch in Tafeln, das *Kalksalz* etwas besser in kleinen schiefwinkeligen Prismen oder, besonders in der Kälte, in langen Spiefsen. Aus einer Mischung von neutralem Ammoniaksalz und schwefels. Cadmium scheiden sich nach kurzer Zeit schöne kleine Nadeln des *Cadmiumsalzes* aus, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht löslich sind. Das *Silbersalz* $C_6H_3(OH)(CO_2Ag)_2$ ist ein amorpher, schleimiger, in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das *saure Silbersalz* $C_6H_3(OH)(CO_2H)(CO_2Ag)$ scheidet sich aus heifs vermischten Lösungen von freier Dicarbonsäure und Silbernitrat beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Das *basische Kalksalz* $[C_6H_3 . O(CO_2)_2]_2Ca_3 + 5 H_2O$ scheidet sich in kleinen Krystallwarzen aus, wenn man eine Mischung der Lösung des neutralen Salzes mit Kalkwasser in einem verschlossenen, am besten ganz gefüllten Gefäfs einige Tage stehen läfst. Es ist sowohl in kaltem wie in heifsem Wasser schwer löslich, obwohl leichter als die freie Säure. Das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 220°, zugleich beginnt das Salz sich zu zersetzen. Ein basisches Barytsalz konnte auf dieselbe Art nicht erhalten werden. Der *neutrale Aethyläther* $C_6H_3(OH)(CO_2C_2H_5)_2$ wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure, aber immer nur in relativ kleiner Menge erhalten. Man fällt ihn durch Wasser, schüttelt mit kohlens. Natron (wobei zu beachten, dafs dieses merkliche Mengen des Aethers löst) und reinigt vollends durch Destillation mit Wasserdampf. Weifse geruchlose Krystallmasse vom Schmelzpunkt 52°, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem und sich daraus beim Erkalten in Oeltröpfchen, später in feinen Nadeln ausscheidend. Wird noch leichter als durch kohlens Natron durch Aetznatron gelöst und beim Erhitzen zersetzt. Durch alkoholische Natronlauge wird der Aether nicht gefällt. —

Orthophenoltricarbonsäure, $C_6\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\\COOH\end{matrix}\right.$. Diese Säure ist wegen

ihrer gröfseren Löslichkeit schwieriger zu reinigen als die Di-carbonsäure. Die oben erwähnten Krusten (1) werden zu diesem Zwecke wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, oder, wenn sie sehr unrein sind, zunächst mit Zink und Salzsäure behandelt. Die Säure krystallisirt aus concentrirter heifser wässeriger Lösung in warzenförmigen Aggregaten oder schlecht ausgebildeten, dicken, zu Krusten vereinigten Prismen mit einem Mol. Krystallwasser, welches bei 120° entweicht; beim allmählichen Verdunsten einer kalten Lösung in feinen seideglänzenden Nadeln mit *zwei* Mol. Wasser, die schon bei 50° gröfstentheils ausgetrieben werden. Sie löst sich in etwa 200 Thl. Wasser von 10°, bedeutend leichter in heifsem. In Alkohol, besonders heifsem, ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. In Aether ist sie schwer, in Chloroform nicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive dunkelrothe Färbung. Die Phenoltricarbonsäure zersetzt sich oberhalb 180° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung eines aus Phenoldicarbonsäure nebst etwas Salicylsäure bestehenden Sublimates. Gleichzeitig entsteht etwas Phenol und viel kohliger Rückstand. Auch mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sie schmilzt erst oberhalb 270° unter Zersetzung. Die Phenoltricarbonsäure ist eine dreibasische Oxysäure und mufs demzufolge vier Reihen von Salzen bilden. Die *neutralen Salze* sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich oder schwer löslich. Das *Natronsalz* krystallisirt nicht oder nur schwer, leichter das *Kalisalz* und *Ammonsalz* (letzteres in Gruppen kleiner Nadeln). Das *Barytsalz* $[C_6H_2(OH)(CO_2)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$ ist ein krystallinischer, etwas hygroskopischer, in kaltem und heifsem Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag; es verliert das Krystallwasser gröfstentheils bei 100°, vollständig erst bei 200°. Das *Kalksalz* $[C_6H_2(OH)(CO_2)_3]_2Ca_3 + 8H_2O$ ist dem Baryt-

(1) S. 592. Da die Tricarbonsäure grofse Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen hat, so enthalten die Mutterlaugen noch beträchtliche Mengen derselben gelöst; man gewinnt diese durch Eindampfen zur Trockne und Extrahiren mit absolutem Alkohol.

salz sehr ähnlich; doch löst sich das (bei 180°) entwässerte Salz ziemlich leicht in kaltem Wasser auf, scheidet sich aber nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen, in größeren, breiten, wasserhaltigen Krystallnadeln wieder aus. Das neutrale *Silbersalz* $C_6H_2(OH)(CO_2Ag)_3 + 3\,H_2O$ ist gleichfalls ein krystallinischer Niederschlag; es löst sich nicht in kaltem Wasser, dagegen in heißem und krystallisirt daraus in kugeligen Aggregaten von Nadeln. Es verliert das Krystallwasser bei 150° unter Violettfärbung; stärker erhitzt zersetzt es sich plötzlich unter Aufblähen. Das *zweifach-saure Kalksalz* $[C_6H_2(OH)(CO_2H)_2CO_2]_2Ca + 6\,H_2O$ bildet sich beim Erkalten einer mit überschüssigem Chlorcalcium versetzten heißen Lösung von Phenoltricarbonsäure. Prachtvolle, lange, luftbeständige Nadeln, wenig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser. Das Krystallwasser entweicht bei 160°. Das *zweifach-saure Barytsalz* $[C_6H_2(OH)(CO_2H)_2CO_2]_2Ba + 6\,(?)H_2O$ fällt beim Versetzen einer kalten concentrirten Lösung der Säure mit Chlorbaryum in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Es verliert das Wasser zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, fast vollständig bei 120° und beginnt schon bei 150° sich zu zersetzen. Es ist in heißem Wasser schwerer löslich als das Kalksalz und krystallisirt daraus in langen Nadeln oder in kurzen dicken Prismen von verschiedenem Wassergehalt. Auch die anderen sauren Salze sind meistens in heißem Wasser löslich und krystallisiren beim Erkalten aus, das *Kalisalz* und *Ammonsalz* in feinen Nadeln. Der *Phenoltricarbonsäureäthyläther* $C_6H_2(OH)(CO_2C_2H_5)_3$ wird durch Einleiten von Salzsäure in die absolut alkoholische Lösung der entwässerten Säure fast in theoretischer Menge erhalten. Er krystallisirt beim Erkalten der heißen concentrirten alkoholischen Lösung in zolllangen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 84° und läßt sich, wiewohl nicht ganz unzersetzt, bei sehr hoher Temperatur destilliren. In heißem Alkohol und Aether ist er leicht löslich, in kaltem Alkohol schwerer (etwa in 25 Thl.), in Wasser unlöslich. Natronlauge zersetzt den Aether beim Kochen nur schwierig, in der Kälte entsteht *Natriumphenoltricarbonsäureäther* $C_6H_2(ONa)(CO_2C_2H_5)_3$. Diese Verbindung fällt auf

Zusatz alkoholischer Natronlösung zur alkoholischen Lösu des neutralen Aethers in kleinen, einen voluminösen Nied schlag bildenden Nadeln aus, welche nach kurzer Zeit in gro homogene, schiefwinkelige Prismen übergehen. Sie ist in Wa ser, Alkohol und Aether unlöslich, nur heifser Alkohol nim davon ein wenig auf; kocht man sie aber einige Zeit mit Wass so tritt völlige Lösung ein und beim Erkalten bilden sich ha feine Nadeln von dem *Natronsalz des einfach-sauren Phen tricarbonsäureäthers* $C_6H_2(OH)(CO_2C_2H_5)_2CO_2Na + H_2O$. Dies Körper ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; d Lösung reagirt neutral. Er löst sich auch leicht und ohne Ve lust des Krystallwassers in heifsem, nahezu absolutem Alkoh Das Krystallwasser entweicht bei 120°, wird aber an der Lu wieder schnell aufgenommen. Chlorbaryum bewirkt in d wässerigen Lösung dieses Salzes einen Niederschlag, der sic in heifsem Wasser leicht löst und beim Erkalten in schöne Nadeln wieder ausscheidet. Ebenso verhalten sich salpeters Silber und andere Metallsalze. Uebersättigt man die wässerig Lösung mit Salzsäure, so fällt der *einfach-saure Phenoltricar bonsäureäther* $C_6H_2(OH)(CO_2C_2H_5)_2CO_2H$ als weifse Krystall masse aus. Aus heifsem, stark verdünntem Alkohol krystallisir derselbe in langen, ziemlich breiten Nadeln mit 1 Mol. Wasser welches über Schwefelsäure langsam, schneller bei 100° ent weicht und an der Luft nicht wieder aufgenommen wird. Er ist in starkem Alkohol, auch in der Kälte, sehr leicht löslich, nicht unbeträchtlich in heifsem Wasser. Die wasserhaltige Verbindung schmilzt schon in heifsem Wasser, die wasserfreie bleibt fest und löst sich erst nach längerem Kochen; für sich erhitzt schmilzt letztere bei 148°. — H. Ost bestätigte die nahe Ver wandtschaft der beiden beschriebenen Säuren mit der Salicylsäure noch durch die Zersetzung ihrer Natronsalze in der Hitze. Neutrales phenoldicarbons. Natron zerfällt bei 160° im Wasser stoffstrome ziemlich glatt nach der Gleichung :



$$3\ C_6 {}^{H_3COONa}_{OHCOONa} = 2\ C_6 {}^{H_3COONa}_{ONaCOONa} + 2\,CO_2 + C_6H_5OH,$$

welche der Zersetzung des salicyls. Natrons bei 220° :



$$2\, C_6\overset{H_4}{\underset{OH}{}}COONa = C_6\overset{H_4}{\underset{ONa}{}}COONa + CO_2 + C_6H_5OH$$

entspricht. Das resultirende basische Natronsalz erleidet bei weiterem Erhitzen über 300° kaum eine Veränderung, im Kohlensäurestrom dagegen geht es allmählich in phenoltricarbons. Natron über. Die Zersetzung des neutralen phenoltricarbons. Natrons verläuft weniger glatt. Eine höher basische Säure konnte bisher beim Erhitzen des neutralen oder basischen phenoltricarbons. Natrons oder Kali's im Kohlensäurestrom nicht beobachtet werden.

Nach R. Ihle (1) verhält sich *Kresol*natrium beim Erhitzen im Kohlensäurestrom wie Phenolnatrium (2), d. h. liefert *Kresotinsäure*, während die Hälfte des Kresols überdestillirt. Aus Steinkohlentheerkresol (3) wurde auf diese Art ein Gemisch erhalten, welches sich durch fractionirte Fällung der alkalischen Lösung mit Salzsäure in (zuerst ausfallende) *γ-Kresotinsäure* vom Schmelzpunkt 173° (4) und eine zweite Säure trennen liefs, welche bei 115 bis 120° schmolz und schon von Engelhardt und Latschinoff (5) als *β-Kresotinsäure* beschrieben ist. Reines, aus Paratoluidin dargestelltes Parakresol lieferte die bei 148° schmelzende *α-Kresotinsäure*. Der *Aethyläther* derselben $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2C_2H_5)$, welcher durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt wurde, ist eine farblose, nicht destillirbare, aber mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Der *Methyläther* $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2CH_3)$ wurde durch Kochen von 1 Thl. Kresotinsäure mit 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thl. Methylalkohol erhalten. Er ist mit Wasserdämpfen destillirbar und im Geruch vom Gaultheriaöle nicht zu unterscheiden. Das (aus Orthotoluidin dargestellte) reine Orthokresol gab beim Behandeln seiner höchst hygroskopischen Natriumverbindung mit

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 442. — (2) Kolbe, Jahresber. f. 1874, 637. — (3) Dieser Bericht S. 452. — (4) Vgl. die Zusammenstellung von Oppenheim und Pfaff, Jahresber. f. 1875, 586. — (5) Jahresber. f. 1869, 574. — Es ist nicht klar zu ersehen, ob Ihle diese Säure für eine eigenthümliche, oder für unreine β-(Ortho-)Kresotinsäure hält.

Kohlensäure reine, bei 159 bis 160° schmelzende *β-Kresotinsäure*. Der *Methyläther* dieser Säure gleicht dem vorstehend beschriebenen vollkommen. Alle diese Kresotinsäuren sind in ihrem Aeufseren, im Verhalten gegen Eisenchlorid, in der Löslichkeit im Chloroform u. s. w. der Salicylsäure bis zum Verwechseln ähnlich, unterscheiden sich von letzterer aber im Verhalten ihrer Kalisalze beim Erhitzen. Während Salicylsäure hierbei Paraoxybenzoësäure liefert (1), konnte aus den Kresotinsäuren keine von der jedesmal angewandten Säure verschiedene erhalten werden mit einziger Ausnahme der Orthokresotinsäure (Schmelzpunkt 159°), welche zwei neue, noch nicht näher untersuchte Säuren gab. Ebenso wurde beim Behandeln von Kresol mit Kalium und Kohlensäure oder beim Erhitzen von Kresolkalium im Kohlensäurestrom nur Kresotinsäure erhalten.

F. Tiemann und B. Mendelsohn (2) erhielten durch Oxydation von Kreosol *Vanillinsäure*. Reines bei 220° siedendes Kreosol wurde zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in *Acetkreosol* (Siedepunkt 245°) übergeführt, dieses in verdünnter Essigsäure von 50 bis 60° fein zertheilt und unter Umschütteln mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 10) versetzt. Die vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen mit einem kleinen Ueberschuſs von Natronlauge (zur Zersetzung der Acetovanillinsäure) und Ansäuern beim Schütteln mit Aether an diesen Vanillinsäure ab.

Wie F. Tiemann (3) berichtigend mittheilt, schmilzt *Vanillinsäure* bei 207°. Die isomere Monomethylprotocatechusäure (4), welche neuerdings Alder-Wright und Beckett (5) durch Zersetzung der Methylnorhemipinsäure erhalten haben, schmilzt bei 250°.

F. Tiemann und Kaeta Ukimori Matsmoto (6) haben eine Reihe von Derivaten der *Dimethylprotocatechusäure*

(1) Ost, Jahresber. f. 1875, 559. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 417. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 414. — (4) Jahresber. f. 1875, 581. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 70 (Corresp.). — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 937; Monit. scientif. [3] 6, 1069.

und der *Vanillinsäure* beschrieben. Zur Darstellung der ersteren wurde in eine Emulsion von 1 Thl. Methyleugenol in 10 bis 15 Thl. Wasser von 80 bis 90° unter beständigem Umschütteln eine Lösung von $3^1/_2$ Thl. Kaliumpermanganat in 20 bis 30 Thl. Wasser von 80 bis 90° eingetragen. Nachdem die über dem ausgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat stehende Flüssigkeit farblos geworden, wurde sie abfiltrirt, stark concentrirt und mit Salzsäure angesäuert. Die hierdurch ausgefällte Dimethylprotocatechusäure bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser weiſse, bei 174 bis 175° (uncorr.) schmelzende Nadeln. *Dimethylprotocatechusäureäthyläther*, $C_9H_9(C_2H_5)O_4$ wird in der gewöhnlichen Weise vermittelst Alkohol und Salzsäuregas erhalten. Der durch Wasser ursprünglich als Oel ausgefällte Aether erstarrt nach dem Trocknen und Destilliren zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird mit stark verdünntem Alkohol gewaschen und aus möglichst wenig heiſsem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 43 bis 44° und Siedepunkt 295 bis 296° (uncorr.) Behandelt man trockene Dimethylprotocatechusäure in gelinder Wärme mit überschüssiger Salpetersäure, so entsteht *Mononitrodimethylprotocatechusäure* neben verschiedenen Nitroderivaten des Dimethylbrenzcatechins (1) und zwar von letzteren um so mehr, je stärker die Salpetersäure ist und je länger sie einwirkt. Zur Darstellung der nitrirten Säure verwendet man daher Salpetersäure vom spec. Gew. 1·25 und trennt die gebildete Nitrosäure von den indifferenten Nitrokörpern durch Behandeln mit wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur. Versuche, eine höher nitrirte Säure zu erhalten, schlugen fehl. Die Mononitrodimethylprotocatechusäure bildet nach dem Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser tiefgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_9H_9NO_6 + {}^1/_2 H_2O$, welche sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heiſsem Wasser sowie in Alkohol und Aether lösen. Das

(1) Dieser Bericht S. 454.

Krystallwasser entweicht bei 100° langsam, gleichzeitig wird die Säure blafsgelb. Das *Ammoniumsalz* $C_9H_8(NH_4)NO_6$ wird am leichtesten durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° dargestellt, da die Lösung der Säure in Ammoniak beim Abdampfen Ammoniak verliert. Es bildet schön blafsgelbe Nadeln, welche in Wasser sehr leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Aus seiner concentrirten Lösung fällt durch Silbernitrat das *Silbersalz* $C_9H_8AgNO_6$. Dasselbe ist in siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in grofsen blafsgelben lichtbeständigen Nadeln. Der *Aethyläther* $C_9H_8(C_2H_5)NO_6$ wird aus der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten und durch Wasser als ein Oel abgeschieden, das nach kurzer Zeit erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in perlmutterglänzenden, bei 99 bis 100° (uncorr.) schmelzenden flachen Prismen, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Er entsteht auch neben nitrirten Dimethylbrenzcatechinen beim Nitriren des Dimethylprotocatechusäureäthers (siehe oben). Durch Behandlung der Nitrodimethylprotocatechusäure in heifser wässeriger Lösung mit Zinn und Salzsäure erhält man farblose Tafeln von *salzs. Amidodimethylprotocatechusäurezinnchlorür* $C_9H_{11}NO_4$, HCl + $SnCl_2$; die Reindarstellung der salzsauren sowie der freien Amidodimethylprotocatechusäure wurde bisher durch deren Zersetzlichkeit verhindert. — Die Vanillinsäure kann nicht direct nitrirt werden, da hierbei Oxydation bis zur Oxalsäure eintritt. Dagegen liefert Acetovanillinsäure (1) bei vorsichtiger Behandlung mit rauchender Salpetersäure *Nitroacetvanillinsäure* $C_{10}H_9NO_7$, feine farblose, bei 181 bis 182° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung schmelzende Nadeln, die sich nicht in kaltem, schwierig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Beim Erwärmen mit Natronlauge zerfällt diese Säure in Essigsäure und *Nitrovanillinsäure*. Letztere stellt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol weifse glänzende,

(1) Jahresber. f. 1875, 581.

specifisch schwere Nadeln dar, die bei 210° sich zu zersetzen anfangen, ohne zu schmelzen. Sie ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich, scheidet sich aber, einmal gelöst, erst nach längerer Zeit als ein Oel ab, das später erstarrt. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Das *Natriumsalz* bildet schön gelbe Nadeln. Das *Ammoniumsalz* verliert beim Verdampfen seiner Lösung Ammoniak.

G. Körner (1) hat die *Veratrumsäure* als *Dimethylprotocatechusäure* erkannt. Sie liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150 bis 160° Protocatechusäure und Methyljodid, unter Umständen auch kleine Mengen einer Monomethylprotocatechusäure. Körner stellte zum Vergleich Dimethylprotocatechusäure aus Protocatechusäure dar und fand ihren Schmelzpunkt gleich dem der Veratrumsäure bei 179·5°, also in Uebereinstimmung mit Gräbe (2) und abweichend von der gewöhnlichen Angabe 170 bis 171° (3). Der *Methyläther* der Dimethylprotocatechusäure bildet farblose, bei 58° schmelzende Nadeln und ist mit überhitzten Wasserdämpfen flüchtig.

Zimmtsäure vereinigt sich nach F. Binder (4) schon bei niederer Temperatur mit rauchender *Brom-* und *Jodwasserstoffsäure*. Bevor jedoch vollständige Lösung stattgefunden, scheidet sich schon das gebildete Additionsproduct ab. Nach mehrtägigem Stehen unter öfterem Umschütteln ist die Umwandlung vollständig. Die entstandenen Säuren werden in feuchtem Zustande durch die Wärme leicht verändert und durch Kochen mit Wasser sehr rasch zersetzt. Man reinigt sie nach dem Trocknen neben Schwefelsäure und Kalihydrat durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff. Die *Bromhydrozimmtsäure* bildet farblose perlmutterglänzende Blättchen, die bei 138° schmelzen und sich gleich nachher zersetzen. In Schwefelkohlenstoff ist sie

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 142; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 582 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1871, 622. — (3) Siehe z. B. Kölle, Jahresber. f. 1871, 620; vgl. auch den vorhergehenden Artikel. — (4) Fittig, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1195.

selben mit Wasser wird neben verschiedenen Nitrokörpern eine *α-Oxyuvitinsäure* erhalten, welche Boettinger für identisch mit der Säure von Oppenheim und Pfaff (1) erklärt. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem löst sie sich nur schwer und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nädelchen ab. Sie zersetzt sich bei 285° ohne zu schmelzen und unter theilweiser Sublimation.— Die *β-Mononitrouvitinsäure* $C_9H_7(NO_2)O_4 + {}^1/_2H_2O$ entsteht in viel geringerer Menge. Sie bildet spitze Rhomboëder, welche das Krystallwasser bei 120° verlieren und bei 249 bis 250° schmelzen. In Wasser ist sie leichter löslich als die *α* Säure. *β-Amidouvitinsäure* bildet ein gelbes mikrokrystallinisches Pulver oder längere hellgelbe Nadeln. Sie ist in Wasser kaum löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 250 bis 255°. Die alkoholische Lösung der unreinen Säure fluorescirt grünlichblau, die alkoholisch-wässerige Lösung der reinen Säure schön röthlichblau. Das *Zinndoppelsalz* der *β*-Amidosäure ist aufserordentlich schwer löslich und wird von Wasser nicht zersetzt. Aus der *β*-Amidosäure wird auf oben beschriebene Art eine ziemlich beständige *Diazoverbindung* gewonnen. Beim Erwärmen mit Wasser liefert dieselbe *β-Oxyuvitinsäure* in $^1/_2$ bis 1 Zoll langen spröden Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem verhältnifsmäfsig leicht löslich sind und bei 220° unter Zersetzung schmelzen. — A. Oppenheim (2) bemerkt hierzu, dafs die von Ihm und Pfaff beschriebene Oxyuvitinsäure sich vom Metakresol ableite, also nicht wohl mit Boettinger's *α*-Oxyuvitinsäure, einem Derivat der 1, 3, 5 Uvitinsäure, identisch sein könne. Die von Boettinger angegebenen Eigenschaften genügten auch nicht für diesen Nachweis. Er schlägt für Seine Säure den Namen *Metaoxyuvitinsäure* vor.

A. Oppenheim und H. Precht (3) liefsen zur Entscheidung der Frage, ob die *Oxyuvitinsäure* (4) sich aus Natracetessigäther allein oder unter Mitwirkung von Natriumäthylat

(1) Jahresber. f. 1875, 584. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 945. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 318. — (4) Oppenheim und Pfaff, Jahresber. f. 1874, 568; f. 1875, 584.

bilde, Chloroform unter verschiedenen Bedingungen auf reinen, aus Acetessigäther und Natrium dargestellten Natriumacetessigäther einwirken und konnten hierbei keine Spur Oxyuvitinsäure, sondern nur eine syrupartige Masse beobachten. Erstere entstand dagegen in der früher erhaltenen entsprechender Menge (annähernd $^1/_3$ des angewandten Natriums), wenn Chloroform auf eine Mischung von Natriumacetessigäther und Natriumäthylat einwirkte. Die Nothwendigkeit des Natriumäthylats zur Bildung der Oxyuvitinsäure ist hiermit erwiesen; dasselbe dient offenbar dazu, um nach theilweiser Einwirkung des Chloroforms auf 2 Mol. Natracetessigäther in den Rest von einem Molekül des letzteren ein zweites Atom Natrium einzuführen, wodurch das dritte Chloratom des Chloroforms abgespalten werden kann. Da die Bildung von Oxyuvitinsäure somit als Beweis für die gleichzeitige Anwesenheit von Natriumacetessigäther und Natriumäthylat angesehen werden kann, benutzten Oppenheim und Precht dieselbe zur Controle der von Geuther (1) beschriebenen Umsetzung zwischen Natriumäthylat und Essigäther. Eine Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol wurde mit 125 g Essigäther 7 Stunden lang gekocht und dann in der gewöhnlichen Weise mit Chloroform behandelt. Es wurden 5 g Oxyuvitinsäure erhalten zum Beweise der thatsächlich vorhergegangenen Bildung von Natracetessigäther.

Um Ihre Ansicht über die Wirkungsweise des Natriumäthylats bei der Oxyuvitinsäurebildung (siehe den vorigen Artikel), welche eine Mitwirkung des Aethyls in demselben ausschliefst, zu bestätigen, behandelten A. Oppenheim und O. Emmerling (2) 1) essigs. Methyl, essigs. Isobutyl und essigs. Amyl mit Natrium und Chloroform, 2) Natriumacetessigäther und Natriumamylat mit Chloroform, 3) Natriumacetessigs. Isobutyl und Natriumisobutylat mit Chloral. In allen diesen Fällen entstand ein und dieselbe *Oxyuvitinsäure*.

(1) Jahresber. f. 1868, 512. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1096.

O. Emmerling und A. Oppenheim (1) haben bei der *Oxydation* von *Oxyuvitinsäure* (2) nicht, wie erwartet, eine Oxytrimesinsäure, sondern eine mit Boettinger's (3) Uvinsäure isomere Säure $C_7H_8O_3$ erhalten, welche Sie *Hydrooxybenzoësäure* nennen. Bei Anwendung von Chromsäure ist die Ausbeute sehr gering, etwas gröſser (10 Proc. der angewandten Säure) bei Benutzung von übermangans. Kali. Dasselbe wird in geringem Ueberschuſs in 40 bis 60 Thl. Wasser gelöst und die Oxyuvitinsäure in kohlens. Natron gelöst hinzugefügt. Die Hydrooxybenzoësäure läſst sich leicht durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigen. Sie bildet dünne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 274·5° (corr.). Bei stärkerem Erhitzen geht sie nur zum kleinsten Theil unverändert über. Mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine gelbe Fällung. Das *Kalksalz* $(C_7H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ krystallisirt in wenig gefärbten kleinen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 160° verlieren. Das *Silbersalz* $C_7H_7O_3Ag$ wird durch Fällung aus dem Kalksalz erhalten; es ist nicht ganz unlöslich in Wasser. Beim Schmelzen mit Kali liefert die Hydrooxybenzoësäure genau wie die Uvinsäure *Benzoësäure* :



$$C_7H_8O_3 = C_7H_6O_2 + H_2O.$$

Mit schwacher Salpetersäure bildet Oxyuvitinsäure dieselbe Hydrooxybenzoësäure, mit concentrirter *Trinitrokresol* (4).

F. Tiemann und N. Nagai (5) haben die *Ferulasäure* synthetisch *aus Vanillin* dargestellt. Man digerirt hierzu das Natriumsalz des Vanillins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat 4 bis 5 Stunden lang im Oelbade am aufsteigenden Kühler bei 150 bis 160°, behandelt das Reactionsproduct zunächst mit Wasser und löst dann den zähflüssigen Rückstand in Aether. Derselbe hinterläſst, nachdem das gleichzeitig gebildete Acetovanillin durch Schütteln mit Natriumhydrosulfitlösung entfernt ist, beim Verdampfen un-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 326 und 1094. — (2) Jahresber. f. 1875, 584. — (3) Jahresber. f. 1874, 580. — (4) Dieser Bericht S. 458. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 54 und 416; vgl. Tiemann, diesen Bericht S. 491.

reines *Vanillincumarin* $C_{10}H_8O_3$. Dasselbe wird durch Waschen mit Alkohol und häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Kocht man diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung, so entsteht Ferulasäure, welche man nach bekannten Methoden isolirt. Dieselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser und kann durch Umkrystallisiren aus letzterem gereinigt werden. Sie ist identisch mit der aus Asa foetida dargestellten Säure. Beide schmelzen bei 168 bis 169° (nicht bei 153 bis 154°, wie meistens angegeben wird).

L. Klippert (1) hat das Dichlorid des Paraxylols oder sogenannte *Tollylenchlorid* (2) durch successive Behandlung mit Cyankalium und Salzsäure in *Paraxylensäure* übergeführt. Das *Paraxylendicyanid* $C_6H_4(CH_2CN)_2$ entsteht leicht beim Kochen des Chlorids mit Cyankalium und Alkohol. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst es sich etwas in heifsem und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln. In heifsem Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln oder Blättchen, bei langsamer Verdunstung auch in gröfseren, ziemlich gut ausgebildeten Krystallen. Es schmilzt bei 98°. Die *Paraxylensäure* $C_6H_4(CH_2CO_2H)_2$ ist in kaltem Wasser, Chloroform, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff schwer löslich, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Aus heifsem Wasser krystallisirt sie in langen flachen seideglänzenden Nadeln, welche bei 244° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Das *Kalium*- und *Ammoniumsalz* sind in Wasser leicht löslich. Das *Baryumsalz* $C_6H_4(CH_2CO_2)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt in schönen Nadeln und ist in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol schwer löslich. Das *Calciumsalz* scheidet sich aus seiner wässerigen Lösung beim Eindampfen in dünnen Blättchen mit 2 H_2O, auf Zusatz von Alkohol aber in feinen Nädelchen mit 3 H_2O aus. Es ist in kaltem und heifsem Wasser ziemlich gleich löslich. *Kupfer*-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1766. — (2) Grimaux, Jahresber. f. 1871, 454.

salz $C_6H_4(CH_2CO_2)_2Cu$. Schön grünes krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver. *Zinksalz* $C_6H_4(CH_2CO_2)_2Zn$. Amorph, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. *Silbersalz* $C_6H_4(CH_2CO_2Ag)_2$. Weifses krystallinisches Pulver. *Methyläther* $C_6H_4(CH_2CO_2CH_3)_2$. Perlmutterglänzende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Blättchen vom Schmelzpunkt 56·5 bis 57°. Dasselbe Aussehen und fast denselben Schmelzpunkt (57·5 bis 58°) besitzt der *Aethyläther* $C_6H_4(CH_2CO_2C_2H_5)_2$. Das *Chlorid* ist ein nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Das *Amid* $C_6H_4(CH_2CONH_2)_2$ scheidet sich beim Kochen des Cyanids mit alkoholischem Kali als weifses krystallinisches Pulver aus. Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Aus viel heifsem Wasser krystallisirt es in kleinen glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche erst oberhalb 290° schmelzen. Benzoylchlorid regenerirt daraus das Cyanid, während Acetylchlorid eine Acetylverbindung zu erzeugen scheint. *Paraxylensäuresulfamid* $C_6H_4(CH_2CSNH_2)_2$ bildet sich, wenn eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Cyanids längere Zeit sich selbst überlassen oder einige Stunden in verschlossenen Gefäfsen auf 100° erhitzt wird. Es scheidet sich dann in gelben Krystallkrusten aus, welche beim Umkrystallisiren aus heifser Essigsäure kleine harte gelbliche Krystalle geben. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 205 bis 206°. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird Ammoniak, Schwefelkalium und paraxylens. Kali erhalten.

Wie J. de Montgolfier (1) gefunden hat, absorbirt eine Lösung von Camphernatrium in Benzol freien Sauerstoff unter Bildung von *Camphinsäure* :



$$C_{10}H_{16}O + O = C_{10}H_{16}O_2.$$

In verschlossenen Gefäfsen findet die Absorption bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen, bei 100° innerhalb einiger Stunden statt. Zur Darstellung gröfserer Mengen leitet man

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 12.

einen trockenen Luftstrom durch eine Lösung von Camphernatrium in hochsiedenden Benzol (125°), welche in gelindem Kochen erhalten wird und destillirt nach Beendigung der Reaction den gröfsten Theil des Benzols ab. Es bildet sich hierbei neben Camphinsäure ein festes Harz und Camphersäure. Auf Zusatz von Säuren zu der alkalischen Lösung des Productes scheidet sich zuerst das Harz mit dem gröfsten Theil der Camphersäure, dann die Camphinsäure ab. Die so erhaltene Camphinsäure ist eine zähe, mehr oder weniger gefärbte Masse, schwerer als Wasser und darin fast unlöslich, löslich in Alkohol. Das durch doppelte Zersetzung erhaltene *Kupfersalz* $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu$ ist ein grünes Pulver, das sich bei 140° noch nicht verändert, bei höherer Temperatur unter Schwärzung schmilzt; es wird von Alkohol zersetzt in einen unlöslichen Körper (basisches Salz?) und in das Salz $(C_{10}H_{15}O_2)_2Cu + C_{10}H_{16}O_2$, welches beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als ein dunkler Firnifs zurückbleibt. Bei der Behandlung mit übermangans. Kali liefert die Camphinsäure Camphersäure, etwas Essigsäure und zwei noch zu untersuchende Säuren.

O. Hausamann (1) hat Seine (2) Untersuchung über Derivate der α- und *β-Naphtoësäure* fortgesetzt. Er empfiehlt zur Umwandlung der Cyanüre in die Carbonsäuren amylalkoholische Natronlauge wegen ihres höheren Siedepunktes; im Uebrigen verweisen wir bezüglich der Darstellung der Naphtoësäure auf die Abhandlung. Von den drei denkbaren Anhydriden ist bisher nur das der α-Naphtoësäure beschrieben (3). Zur Gewinnung des *β_2-Naphtoësäureanhydrids* $(C_{10}H_7CO)_2O$ wurden gleiche Mol. β-Naphtoylchlorid und Calcium-β-Naphtoat (bei 120° getrocknet) auf 150 bis 160° erhitzt, bis der Geruch des ersteren verschwunden war. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des Chlorcalciums mit Wasser behandelt, dann getrocknet, aus Benzol und zuletzt aus Aether umkrystallisirt,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1513. — (2) Jahresber. f. 1875, 595. — (3) A. W. Hofmann, Jahresber.. f. 1868, 639.

wobei das Anhydrid in schönen, zu seideglänzenden Blättch verwachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 133 bis 134° erhal wird. Es löst sich leicht in heifsem Benzol, ziemlich reichli auch in siedendem Aether, nur wenig in kaltem. Durch sied des Wasser wird es allmählich in β-Naphtoësäure, durch koch den Weingeist in deren Aether übergeführt. Geschmol bleibt es lange flüssig. Das *α-β-Naphtoësäureanhydrid*, auf an loge Art erhalten, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 126° un bleibt, einmal geschmolzen, ebenfalls sehr lange flüssig. D *β₂-Dinaphtylketon* $(C_{10}H_7)_2CO$ wurde schon erwähnt (1). wird aus einer Lösung in ganz wenig heifsem Chloroform a Zusatz von Aether in seideglänzenden Blättchen erhalten. löst sich leicht in Chloroform, schwer in Alkohol und no schwerer in Aether. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 30 bis 350° liefert es Naphtalin und β-Naphtoësäure. *Monobrom α- und β-Naphtoësäure* erhielt Hausamann: 1) Durch Zer setzung der Monobromcyannaphtaline (2) durch Erhitzen mi alkoholischer Natronlauge unter Verschlufs auf 140 bis 150° (3) 2) Durch Einwirkung von Bromdämpfen auf α- und β-naphtoës Silber. 3) Durch 8 bis 10 ständiges Erhitzen der Naphtoësäure mit einem Mol. Brom und etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhre auf 150 bis 160°. 4) Durch Eintragen von 1 Mol. etwas jod haltigem Brom in eine Lösung der Naphtoësäuren in siedende Eisessig. Nach allen diesen Methoden, von welchen sich di letzte am meisten zur Darstellung eignet, werden dieselbe beiden Säuren erhalten, nämlich eine *Monobrom-α-Naphtoësäur* α-$C_{10}H_6Br . CO_2H$, welche bei 242° schmilzt, und eine *Mono-*

(1) Jahresber. f. 1875, 595. — (2) Dieser Bericht S. 410. — (3) Geschieh diese Zersetzung am Rückflufskühler, so erhält man aus dem Brom-α-Cyan-naphtalin (und wie es scheint auch aus der β-Verbindung) auch bei längere Erhitzen als intermediäres Product ein *Monobromnaphtamid* $C_{10}H_6Br . CONH_2$. Dasselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in weifsen breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 240 bis 241°. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich, zu mäfsig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Durch stärkeres Erhitze mit verdünnter Salzsäure oder weingeistiger Lauge geht es in die bei 242° schmelzende Säure über.

[...]om-*β-Naphtoësäure* β-$C_{10}H_6BrCO_2H$ vom Schmelzpunkt 256°. [B]eide krystallisiren aus heifsem Alkohol oder Eisessig in weifsen [k]rystallinischen Körnern und sublimiren in feinen Nadeln. Sie [lö]sen sich in Wasser, selbst siedendem kaum, nur unbedeutend [i]n kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, ziemlich reichlich in [de]n heifsen Flüssigkeiten. Die β-Verbindung ist merklich [w]eniger löslich als die α-Säure. Die *Salze* beider Säuren sind [i]n der Regel weniger löslich als die entsprechenden Naphtoate [un]d bei 150° wasserfrei. Das Baryum- und Calciumsalz lösen [si]ch auch in heifsem Wasser nur schwierig, die Lösungen lassen [si]ch jedoch stark concentriren, ehe eine Ausscheidung stattfindet.

	α-Bromnaphtoësäure	β-Bromnaphtoësäure
Kaliumsalz	$C_{10}H_6Br.CO_2K + \frac{1}{2} H_2O$. Amorph. In Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich.	$C_{10}H_6Br.CO_2K + 2\frac{1}{2} H_2O$. Amorph. In Wasser etwas weniger löslich als das α-Salz.
Calciumsalz	$(C_{10}H_6Br.CO_2)_2Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$. Feine weifse Körner, in 66·5 Theilen Wasser von 20° löslich.	$(C_{10}H_6Br.CO_2)_2Ca + 3 H_2O$. Weifse Körner und Warzen, in 1000 Thl. Wasser von 20° löslich.
Baryumsalz	$(C_{10}H_6Br.CO_2)_2Ba + 3 H_2O$. Schöne weifse Nadeln, in 59 Theilen Wasser von 21° löslich.	$(C_{10}H_6Br.CO_2)_2Ba + 3 H_2O$. Schöne Nadeln, in 4300 Thl. von 21° löslich.
Silbersalz	$C_{10}H_6Br.CO_2Ag$. Weifses Pulver.	$C_{10}H_6Br.CO_2Ag$. Weifses Pulver.

Hausamann hat ferner eine *Tribrom-β-Naphtoësäure* $C_{10}H_4Br_3CO_2H$ durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit 3 Mol. jodhaltigem Brom, schliefslich auf 350°, dargestellt. Der braune Röhreninhalt, welcher z. Thl. auch aus gebromten Naphtalinen besteht, wird wiederholt mit vielem verdünntem Ammoniak ausgekocht, welches die Tribromnaphtoësäure löst und beim Ansäuren in bräunlichen Flocken fallen läfst. Durch abermaliges Lösen in siedendem verdünntem Ammoniak und Erkalten wird das Ammoniumsalz in weifsen seideglänzenden Nädelchen erhalten. Durch Zersetzen desselben mit Salzsäure und wiederholtes

Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig erhält man die rei
β-Tribromnaphtoësäure. Sie ist in kaltem Alkohol, Aether u
Eisessig ziemlich schwer löslich, weit mehr in den heis
Flüssigkeiten, aus denen sie sich beim Erkalten in feinen weis
Körnern abscheidet. In Wasser ist sie fast ganz unlösl
auch in Alkalien, besonders überschüssigen löst sie sich schw
Sie schmilzt bei 269 bis 270° und sublimirt in feinen Nad
unter theilweiser Verkohlung. Das *Ammonium-*, *Kalium-* u
Natriumsalz sind schöne Nadeln oder Blättchen, fast nicht i
kaltem, schwer in heifsem Wasser löslich. Das *Baryums*
$(C_{10}H_4Br_3CO_2)_2Ba$ ist ein weifses, in Wasser unlösliches Pulver.
Nach derselben Methode wurden auch die tetrabromirten Säur
dargestellt. *Tetrabrom-α-Naphtoësäure* $C_{10}H_3Br_4CO_2H$ bild
kleine körnige Krystalle, schmilzt bei 239° und sublimirt i
feinen, büschelig vereinigten Nadeln. Sie löst sich am best
in Eisessig, ziemlich leicht auch in siedendem Alkohol od
Aether, fast nicht in kaltem Benzol, gar nicht in reinem Was-
ser und nur schwer in alkalihaltigem. Die *Tetrabrom-β-Naph-
toësäure* $C_{10}H_3Br_4CO_2H$ krystallisirt aus Eisessig gleichfalls i
körnigen Bildungen, schmilzt bei 259 bis 260° und sublimirt wi
die α-Säure, deren Löslichkeitsverhältnisse sie auch besitzt. Di
Baryumsalze beider Säuren sind weifse unlösliche Pulver, welch
nach dem Trocknen bei 120° der Formel $(C_{10}H_3Br_4CO_2)_2Ba$
entsprechen.

P. Vieth (1) theilte Seine (2) Untersuchung der *β-Naph-
toësäure* ausführlicher mit.

Durch Erhitzen von α- und β-Dicyannaphtalin (3) mit
Salzsäure auf 200 bis 210° oder mit amylalkoholischer Kalilauge
erhielten R. Ebert und V. Merz (4) zwei *Naphtalindicarbon-
säuren*, welche von den bisher bekannten (5) verschieden zu sein
scheinen. Sie sind zu wenig löslich, um umkrystallisirt zu werden,

(1) Ann. Chem. 180, 305. — (2) Jahresber. f. 1875, 598. — (3) Dies
Bericht S. 411. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 606. — (5) Darmstädte
und Wichelhaus, Jahresber. f. 1869, 478; Naphtalsäure, Behr und va
Dorp, Jahresber. f. 1874, 661.

Man reinigt sie durch Kochen der alkalischen Lösung mit Thierkohle, Fällen mit Salzsäure und Auswaschen. Getrocknet stellen sie weiße, cohärente, scheinbar amorphe Massen von der Formel $C_{10}H_6(CO_2H)_2$ dar. Sie lösen sich auch bei 200° nur wenig in Wasser oder verdünnter Salzsäure und scheiden sich beim Erkalten in Flocken feiner Nadeln ab. Größere Krystalle erhält man bei der Zersetzung der Dicyanide durch Salzsäure und zwar die α-Säure in cm-langen, spießigen, durchsichtigen und farblosen Nadeln, die β-Säure in kurzen farblosen Nädelchen. Von siedendem Benzol, Toluol und Eisessig wird die α-Säure sehr wenig, die β-Säure fast nicht gelöst. Etwas mehr lösen sie sich in siedendem Alkohol oder heißer concentrirter Schwefelsäure. Sie schmelzen erst hoch über 300° unter gleichzeitiger Zersetzung, zeigen aber bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläsern eine Art Sublimationserscheinung. Beide Säuren scheinen nur neutrale Salze zu bilden. Dieselben sind mit Ausnahme der Alkalisalze wenig löslich, am wenigsten die der β-Säure. Sie verlieren ihr Krystallwasser oft erst bei 300° und vertragen auch noch höhere Temperaturen ohne Zersetzung. Bei stärkerem Erhitzen verglimmen sie wie Zunder. Das *α-Kaliumsalz* hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als unkrystallinische, hornartige Masse, welche durch Alkohol gelatinös gefällt wird. Das *β-Kaliumsalz* $C_{10}H_6(CO_2K)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt über Schwefelsäure ist schönen, großen, büschelig gruppirten Nadeln und ist in Wasser sehr leicht löslich. *α-Calciumsalz* $C_{10}H_6(CO_2)_2Ca + 4H_2O$. Scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes in kleinen, oft mikroskopischen Nädelchen aus. In Wasser wenig löslich und daraus durch Weingeist gelatinös ausfallend. *β Calciumsalz* $C_{10}H_6(CO_2)_2Ca + \frac{3}{2}H_2O$. Aus mikroskopischen Nadeln bestehender, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. α- und β-Silbersalz $C_{10}H_6(CO_2Ag)_2$. Weiße, amorphe, unlösliche Pulver, die sich am Licht und bei 150 bis 160° nicht verändern. Baryum- und Zinksalze geben mit den löslichen Salzen der α- und β-Naphtalindicarbonsäure einen weißen gelatinösen, Kupfersalze einen bläulichen, Ferrisalze einen hellgelben Niederschlag. Der *α-Aethyläther* wird

aus dem Silbersalz durch Aethyljodid erhalten und krystallisi aus Aether in farblosen Nadeln; er ist sehr leicht zersetzlic Die Naphtalincarbonsäuren werden durch Oxydationsmitt (Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat) schwierig ang griffen; außer geringen Mengen von Phtalsäure wurde kei weiteres Product beobachtet. Beim Glühen mit Kal hydrat zerfallen sie in Naphtalin und Kohlensäure; ein inte mediäres Product konnte (bei niederen Temperaturen) nicht er halten werden.

W. Klobukowski (1) versuchte, die Constitution de *Rufigallussäure* durch das Studium der Einwirkung verschieden Agentien festzustellen, ohne jedoch Seine Absicht zu erreiche Salpetersäure führt die Rufigallussäure in Kohlensäure un Oxalsäure über, starke schon in der Kälte, schwächere bei Erwärmen. Rauchende oder wasserfreie Schwefelsäure ge kein faſsbares Zersetzungsproduct. Trockene Destillation mi Kalk oder Baryt scheint die Bildung von Naphtalin zu veran lassen. Kochen mit Essigsäureanhydrid führte zu dem scho erwähnten (2) Acetylderivat, welches durch zweistündiges Er hitzen mit Eisessig auf 180 bis 190° in kleinen gelben Nadeln erhalten wurde. Während Natriumamalgam, wie Klobukowski bestätigt fand, die Rufigallussäure in *Alizarin* überführt (3), lassen Zinn und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure sie ganz unverändert. Dagegen geht sie bei 1 bis 2stündigem Erwärmen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (von 1·9 spec. Gew.) und weiſsem Phosphor auf den Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure in ein gelbes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver über, dessen Analyse zur Formel $C_{14}H_{10}O_4$ führt. Dasselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln un-löslich; es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer grünlichblauen (bei weiterem Erhitzen blauen, dann violetten) Flüssigkeit, aus welcher Wasser grünlichgelbe Flocken fällt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1256. — (2) Jahresber. f. 1875, 602. — (3) Widmann, Bull. soc. chim. 24, 859.

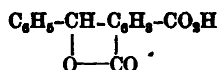
n Berührung mit Wasser und Natriumamalgam löst es sich
it rother Farbe. Destillation mit Zinkstaub liefert Anthracen.
urch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat
$[C_{14}H_4(C_2H_3O)_3O_7?]$, welches aus Eisessig in grünlichgelben
adeln krystallisirt; die Lösung desselben in Eisessig fluorescirt
rachtvoll blau. Schwefelsäure löst die Acetylverbindung mit
nfang grüner, dann blauer Farbe.

Eine Mittheilung von F. Rotering und Th. Zincke (1)
über *β-Benzhydrylbenzoësäure* und *α-Benzylbenzoësäure* giebt nur
nlaſs zur Abänderung der in dem früheren Referat (2) über
iese Untersuchung angeführten Formel des aus verdünntem
lkohol krystallisirten *β-benzylbenzoës. Calciums* in $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca$
+ $3^1/_2 H_2O$.

A. Blatzbecker (3) hat die *Benzoylisophtalsäure* (4) und
eren Reductionsproducte genauer untersucht. Bei der Oxy-
dation von Benzylisoxylol mit dem bekannten Chromsäuregemisch
erhält man einen grauen harzigen Körper. Derselbe wird längere
Zeit mit Natronlauge digerirt und aus der alkalischen Lösung
die Benzoylisophtalsäure durch Salzsäure gefällt. Sie scheidet
sich hierbei stets in Gestalt eines dickflüssigen Oeles aus. Man
löst dasselbe in wenig Toluol oder Chloroform; nach einiger
Zeit setzt sich aus der verschlossen gehaltenen Lösung ein
weiſses körniges, nun in Toluol oder Chloroform fast ganz
unlösliches Pulver ab, welches vorzugsweise die Benzoylbenzoë-
säure enthält. Man wäscht es mit Toluol, löst in kaltem Ba-
rytwasser, leitet Kohlensäure ein, filtrirt und kocht das Filtrat
ein; hierbei scheidet sich der benzoylisophtals. Baryt in schönen
Nadeln aus. Die Säure hat die schon angeführten (4) Eigen-
schaften. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser leicht löslich und kry-
stallisirt in schönen, anscheinend quadratischen Tafeln. Das
Baryumsalz ist in kaltem Wasser leicht, in heiſsem schwer lös-
lich; beim Versetzen der wässerigen Lösung mit dem gleichen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 631. — (2) Jahresber. f. 1875, 598. —
(3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1761. — (4) Zincke, Jahresber. f. 1872,
377.

Volum Alkohol fällt es in glänzenden Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2)_2Ba + H_2O$ aus. Das aus der kochenden wässerigen Lösung ausgeschiedene Salz scheint wasserfrei zu sein, nimmt aber an der Luft rasch Wasser auf. Das *Calciumsalz* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2)_2Ca + H_2O$ wird durch Erhitzen der wässerigen Lösung in kleinen Nadeln oder Blättchen erhalten; es ist löslicher als das Baryumsalz. Das *Silbersalz* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2Ag)_2$ ist ein in Wasser unlösliches Pulver. Aus demselben entsteht durch Aethyljodid der *Aethyläther* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2C_2H_5)_2$, lange farblose, bei 95° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Aether und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol lösen; durch Methyljodid der *Methyläther* $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2CH_3)_2$, welcher bei 117 bis 118° schmilzt und weniger leicht löslich ist. Die Benzoylisophtalsäure geht beim Erwärmen ihrer wässerig-alkoholischen Lösung mit Zink und Salzsäure, wie schon Zincke (1) vermuthete, in das einbasische *Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure* :



über. Es wird nach dem Verdampfen des Alkohols abfiltrirt und vermittelst des Barytsalzes gereinigt. Das Anhydrid besitzt die als Eigenschaften einer Aldehydsäure früher beschriebenen Charaktere. Es giebt unter gewöhnlichen Umständen einbasische Salze; nur wenn es andauernd mit einem grofsen Ueberschufs von ätzendem oder kohlens. Alkali behandelt wird, tritt Lösung der Anhydridbindung ein, die entstehenden Salze sind aber nur in alkoholischer Lösung beständig und zerfallen bei Gegenwart von Wasser in freies Alkali und das entsprechende einbasische Salz. Von letzteren werden beschrieben: das *Baryumsalz* $(C_{15}H_9O_4)_2Ba + 2^1/_2 H_2O$, welches aus heifsem Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt und in verdünntem Alkohol schwer löslich ist; das wenig charakteristische *Calciumsalz*, in Wasser leicht löslich

(1) Jahresber. f. 1875, 596.

und daraus durch Alkohol in Form einer Gallerte fällbar, die bei längerem Stehen körnig wird, und das *Silbersalz* $C_{15}H_9O_4Ag$, welches durch Fällung als weifses Pulver erhalten wird. Der aus letzterem dargestellte *Aethyläther* $C_{15}H_9O_4C_2H_5$ krystallisirt in glänzenden Tafeln oder gröfseren Prismen, welche bei 114 bis 115° schmelzen und sich in heifsem Alkohol, in Aether und Chloroform leicht lösen. Behandelt man das Benzhydrylisophtalsäureanhydrid oder auch die Benzoylisophtalsäure 6 bis 7 Tage lang, zuletzt unter Erwärmen, mit Natriumamalgam, so geht es in *Benzylisophtalsäure* $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$ über. Diese bildet ein weifses krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, schwer löslich in Toluol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. Aus heifsem verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen, zu Flocken vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 242 bis 243°. Das *Baryumsalz* $C_{15}H_{10}O_4Ba$ ist ein weifses krystallinisches Pulver, in heifsem Wasser schwerer löslich, als in kaltem; durch Alkohol wird es aus der wässerigen Lösung gefällt. Das *Calciumsalz* $C_{15}H_{10}O_4Ca + H_2O$ gleicht dem Baryumsalz. Das *Silbersalz* ist ein weifser Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_{15}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ bildet ein dickes farbloses Oel, welches auch nach Monaten nicht fest wird.

J. Strüwer (1) theilte eine *krystallographische* Untersuchung einer Reihe von *Derivaten des Santonins* mit. Die krystallographische Form der *Santonsäure* fand Er in Uebereinstimmung mit den älteren Angaben von Sacchi (2) und Waage (3) wie folgt. System trimetrisch (rhombisch) a : b : c = 1:0·4578 : 0·6594. Beobachtete Formen: (100)(101)(201)(110)(011). Spaltbarkeit parallel (101) mit den Winkeln 66°48′ und 113°12′. Optische Formel b c $\underline{a}$. Ebene der optischen Axen parallel (100). Spitze *negative* Bissectrix senkrecht zu (001).

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 349. — (2) In der Jahresber. f. 1873, 845 angeführten Abhandlung von Cannizzaro und Sestini. — (3) In der daselbst, 846 citirten Correspondenz von Blomstrand.

Dispersion $\varrho < v$. Wahrer Winkel der optischen Axen für roth 86°34′, für grün 87°41′ (1). — *Santons. Natron* (2). System trimetrisch (rhombisch) a : b : c = 0·5627 : 0·3380 : 1. Beobachtete Formen (001) (101) (011). Vollkommen spaltbar parallel (001). Optische Formel b c $\underline{a}$. Ebene der optischen Axen parallel (100). Spitze *negative* Bissectrix senkrecht zu 001. Dispersion $\varrho < v$. Scheinbarer Winkel der optischen Axen (in der Luft) für roth 50°2′, für grün 52°20′, für blau 55°21′. — Die übrigen krystallographischen Bestimmungen sind in den weiter unten folgenden Referaten über Abhandlungen von Cannizzaro und Sestini angeführt.

Lepage (3) gab eine Vorschrift zur Darstellung von *santons. Natron* und zur Bereitung eines dieses Salz enthaltenden Syrups. Das santons. Natron löst sich nach Ihm in 3 Thl. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in 4 Thl. Alkohol von 90°.

S. Cannizzaro (4) liefs, um zu untersuchen, ob die *Santonsäure* mehr als ein durch Metalle und Alkoholradicale vertretbares Wasserstoffatom enthalte, 4 Mol. Kalihydrat und einen Ueberschufs von Methyljodid bei Gegenwart von Methylalkohol auf 1 Mol. Santonsäure einwirken. Die Temperatur war die des Wasserbades, der (durch vorgelegtes Quecksilber gesteigerte) Druck gröfser als zwei Atmosphären. Es wurde jedoch der *Monomethyläther* der Santonsäure $C_{15}H_{19}(CH_3)O_4$ erhalten. Derselbe krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 86·5°. Er entsteht auch beim Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von santons. Natron mit Methyljodid unter Druck. — F. Sestini (5) erhielt den

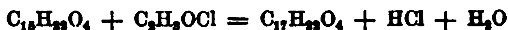
(1) Die optischen Axen treten nicht in die Luft aus. Die Messung der scheinbaren Winkel geschah unter Oel an zwei Platten, senkrecht zur spitzen und zur stumpfen Bissectrix. — (2) Käufliches Präparat von Trommsdorff von der Zusammensetzung $2\,C_{15}H_{19}NaO_4 + 7\,H_2O$ (?). — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 813 aus Journal de Pharmacie [4] 24, 311. — (4) Gazz. chim. ital. 1876, 355; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1690 (Corresp.). — (5) Gazz. chim. ital. 1876, 148; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 582 (Corresp.).

Santonsäureäthyläther $C_{15}H_{19}(C_2H_5)O_4$ durch Erwärmen von santons. Silber mit überschüssigem Aethyljodid, sowie auch durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Santonsäure. Er krystallisirt in schönen Prismen vom Schmelzpunkt 88 bis 89°. Durch 18 stündiges Kochen mit vierprocentiger Natronlauge wird er verseift. Der Aether löst sich in kalter Salpetersäure langsam auf und wird nach ein bis zwei Stunden durch Wasser fast unverändert abgeschieden; nach 20 bis 30 Stunden ist schon ein Theil desselben unter Abscheidung von Santonsäure zersetzt.

S. Cannizzaro (1) hat das Product der Einwirkung von 5 procentigem *Natriumamalgam* auf eine Lösung von *santons. Natron* genauer untersucht. Es scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättern aus, deren Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag einer neuen Säure, der *Hydrosantonsäure* $C_{15}H_{22}O_4$ giebt. Diese krystallisirt aus Aether, nach Messungen von Strüwer (2), in Formen des trimetrischen (rhombischen) Systems. a : b : c = 1 : 0·6432 : 0·3775. Beobachtete Combination (100) (110) (101). Sehr vollkommen spaltbar parallel (100), vollkommen parallel (110) mit den Winkeln 114°30′ und 65°30′. Optische Formel b a $\underset{+}{c}$. Ebene der optischen Axen parallel (100). Spitze *positive* Bissectrix senkrecht auf (001). Dispersion $\rho > v$. Scheinbarer Winkel der optischen Axen (in Oel) für roth 64°49′ (in Luft etwa 100°), für grün 63°28′, für blau 62°43′. Die Säure schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Sie ist in Alkohol und in Aether weniger löslich als Santonsäure; ihre Lösung wirkt, zum Unterschied von letzterer, rechtsdrehend (siehe unten). Sie ist einbasisch. Das *Kalisalz* $C_{15}H_{21}KO_4 + 2H_2O$ wird leicht in Krystallen erhalten, die nach Strüwer dem monoklinen System angehören : a : b : c = 2·13898 : 1 : 1·01430. η (Winkel der positiven X- und Z-Axe) = 120°45′. Combination : (100) (001) (110) (210) ($\bar{1}$11). Sehr vollkommen

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 341; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1690 (Corresp.). — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 349.

spaltbar parallel (100). Das *Natronsalz* $C_{15}H_{21}NaO_4 + 3\,H_2O$ krystallisirt nach Strüwer im trimetrischen (rhombischen) System: a : b : c = 1 : 0·44965 : 0·27916. Beobachtete Formen: (100)(101)(201)(301)(120)(110)(121). Vollkommen spaltbar parallel (100). Optische Formel b a $\underset{+}{c}$. Ebene der optischen Axen parallel (100). Spitze *positive* Bissectrix senkrecht zu (001). Dispersion $\varrho > v$. Scheinbarer Winkel der optischen Axen (in der Luft) für roth 37°24′, für grün 35°12′, für blau 31°57′. Acetyl- und Benzoylchlorid wirken beim Erwärmen mit Hydrosantonsäure zugleich substituirend und wasserentziehend. Das *Acetylhydrosantonid* $C_{17}H_{22}O_4$, nach der Gleichung:



$$C_{15}H_{22}O_4 + C_2H_3OCl = C_{17}H_{22}O_4 + HCl + H_2O$$

entstehend, krystallisirt aus Aether in weifsen Nadeln, die bei 204 bis 204·5° schmelzen, in Wasser fast unlöslich und in Aether wenig löslich sind. Das *Benzoylhydrosantonid* $C_{22}H_{24}O_4$ bildet ebenfalls weifse Nädelchen vom Schmelzpunkt 156·5 bis 157°. Beide Verbindungen werden von kochendem Wasser nicht zersetzt und die Acetylverbindung sogar schwierig auch durch kaustische Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 120 bis 130° geben sie eine Substanz von der Zusammensetzung des *Hydrosantonamids* $C_{15}H_{21}O_3NH_2$ neben Acetamid resp. Benzamid, welche letzteren man durch Waschen mit Aether entfernt. Die Verbindung ist in Alkohol löslich, weniger in Aether, etwas in warmem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Flöckchen krystallisirt. Sie schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Hydrosantons. Natron giebt mit Silbernitrat einen weifsen, am Lichte sehr veränderlichen Niederschlag. Wird derselbe mit der Flüssigkeit erwärmt, so löst er sich auf und beginnt plötzlich Silber abzuscheiden. Setzt man das Erwärmen etwa eine Stunde fort, indem man von Zeit zu Zeit etwas kohlens. Natron zur Abstumpfung der Säure und schliefslich so viel hinzufügt, dafs alles überschüssige Silber als Oxyd abgeschieden wird, so enthält das Filtrat das Natronsalz einer neuen, mit der Santonsäure isomeren Säure, der *Metasantonsäure* $C_{15}H_{20}O_4$, welche sich auf Zusatz von Salpetersäure

krystallinisch ausscheidet. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Aether oder Aetheralkohol gereinigt und bildet glänzende Krystalle, welche nach Strüwer dem trimetrischen (rhombischen) System angehören : a : b : c = 1 : 0·7673 : 0·9606. Beobachtete Formen (100) (001) (110) (101) (m 01) (111), letztere mit geneigtflächiger Hemiëdrie. Vollkommen spaltbar parallel (101) nach Winkeln von 87°42′ und 92°18′. Optische Formel b a $\overset{+}{c}$. Ebene der optischen Axen parallel 100. Spitze *positive* Bissectrix senkrecht zu (001). Dispersion $\rho < v$. Scheinbarer Winkel der optischen Axen (in der Luft) für roth 68°25′, für grün 69°39′, für blau 71·28′. Die Metasantonsäure schmilzt zwischen 161 und 167° unter Zersetzung. Sie ist einbasisch. Die *Alkalisalze* krystallisiren nicht und sind auch in Alkohol sehr löslich. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{19}AgO_4$ ist ein in Wasser mäfsig löslicher Niederschlag. Die Metasantonsäure wirkt linksdrehend und zwar stärker als die Santonsäure. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht über die drehende Kraft *rs* (1) der Santonsäure, Hydro- und Metasantonsäure :

Lösungsmittel	Santonsäure	Hydrosantonsäure	Metasantonsäure
Benzol	— 2·6°	—	—
Chloroform	— 7·44 bis 7·6°	—	— 9·58°
Alkohol	— 4·8°	+ 4·5°	— 6·52°.

Cannizzaro knüpft hieran Betrachtungen über die Circularpolarisation der Lösungen.

F. Sestini (2) erkannte in dem schon im Jahre 1865 von Ihm (3) beschriebenen Photosantonin, welches Er durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine Lösung von Santonin in

(1) Dieselbe bezieht sich auf gelbes Licht und Centesimalgrade und ist aus den Beobachtungen nach der Formel $rs = \frac{a}{ld}$ abgeleitet, in welcher a den gemessenen Winkel, l die Länge des Rohres in cm und d die Dichte der in Lösung befindlichen Substanz bezeichnet, welche sich aus der Gleichung $d = \frac{P}{V}$ ergiebt (P Gewicht der Substanz, V Volumen der Lösung). — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 357; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1689 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1865, 609.

verdünntem Alkohol erhielt, den Diäthyläther einer mit der Santonsäure isomeren Säure, der *Photosantonsäure*, welche hierbei nach der Gleichung :



$$C_{15}H_{18}O_3 + 2\,C_2H_5 . OH = C_{15}H_{18}(C_2H_5)_2O_4 + H_2O$$

entsteht. Zum Zustandekommen dieser Reaction ist indefs eine gewisse Menge Wasser nöthig, denn aus Lösungen von Santonin in absolutem Alkohol oder Aether erhält man nur gelbe harzige Substanzen (die sich übrigens auch bei Anwendung wässerigen Alkohols bilden). Am besten setzt man eine Lösung von 85 g Santonin in 6 l 65 procentigen Alkohols 30 bis 40 Tage dem Sonnenlichte aus und fügt dann das 6- bis 8 fache Volum einer drei- oder vierprocentigen Sodalösung hinzu. Die anfangs milchige Flüssigkeit setzt nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort perlmutterglänzende Tafeln ab, welche man aus Alkohol und dann aus Aetheralkohol umkrystallisirt. Die Verseifung dieses Aethers liefert die Photosantonsäure, aber weit leichter erhält man dieselbe, indem man eine Lösung von Santonin (40 Thl.) in 70- bis 80 procentiger Essigsäure 30 bis 40 Tage dem Sonnenlichte aussetzt und dann 5 bis 6 Volumina Wasser zusetzt. Auch alkalische Santoninlösungen enthalten nach längerer Insolation Photosantonsäure neben viel harziger Materie, wenn die Lösungen nicht sehr verdünnt waren. Santonin, welches in 80 procentiger Essigsäure gelöst 30 Stunden lang im *Dunkeln* auf 100° erhitzt wurde, erlitt keine Veränderung. Die Photosantonsäure krystallisirt in farblosen Prismen des trimetrischen (rhombischen) Systems (1) mit geneigtflächiger Hemiëdrie : a : b : c = 1 : 0·6068 : 0·7614. Beobachtete Formen (010) (001) (110) (021) (101) (201) (22$\bar{1}$). Optische Formel b c $\underline{a}$. Ebene der optischen Axen parallel (100). Spitze negative Bissectrix senkrecht auf (001). Dispersion $\rho < v$. Scheinbarer Winkel der optischen Axen in der Luft für roth 107°25′, für grün 111°20′, für blau 114°52′, in Oel für roth 66°20′, für

(1) J. Strüwer, Gazz. chim. ital. 1876, 351.

grün 68°10′, für blau 70°2′. Sie ist leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr wenig in heifsem und kaum in kaltem Wasser löslich. Die Krystalle haben die Formel $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$ und verwittern schon bei 100°. Rasch auf 125 bis 130° erhitzt schmelzen sie, werden dann unter Wasserverlust wieder fest und schmelzen im wasserfreien Zustande bei 153°. Die entwässerte Säure ist in Alkohol und Aether weniger löslich als die wasserhaltige. Ihre Lösungen nehmen sehr leicht aus der Luft Wasser auf und geben dann Krystalle des Hydrates; nur bei vollkommenem Abschlufs von Feuchtigkeit kann sie in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die Photosantonsäure zersetzt in der Wärme die Alkalicarbonate und giebt unkrystallisirbare, auch in Alkohol leicht lösliche *Alkalisalze*. Durch Behandlung einer essigs. Lösung von Photosantonsäure mit Marmor erhält man einen Niederschlag des *Monocalciumsalzes*, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol weifse seideglänzende Nadeln von der Formel $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca + 4 H_2O$ darstellt, die sich schwer in kaltem, viel leichter in siedendem Wasser lösen. Die Lösung reagirt neutral. Ein *Dicalciumsalz* $C_{15}H_{18}O_4Ca$ wird durch Erwärmen des vorigen mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Zusatz von Alkohol zu dem stark concentrirten Filtrat in weifsen, in Wasser sehr löslichen Flocken erhalten. Seine Lösung reagirt alkalisch. Das zwischen Papier getrocknete Salz verliert über Schwefelsäure 26 Proc. an Gewicht. Das *Dibaryumsalz* $C_{15}H_{18}O_4Ba + 2 H_2O$ wird aus der Säure vermittelst Barythydrat wie das basische Calciumsalz dargestellt und aus der stark concentrirten Lösung, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, durch Alkohol als weifse Masse gefällt. Es ist hygroskopisch und reagirt alkalisch. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{18}O_4Ag_2 + 4 H_2O$ fällt aus der Lösung des vorigen durch Silbernitrat als weifser käsiger Niederschlag, der sich bei 100° zu schwärzen beginnt. In Wechselwirkung mit Aethyljodid liefert es den *Photosantonsäurediäthyläther*, welcher mit dem Eingangs erwähnten identisch ist und grofse dünne, bei 67 bis 68° schmelzende Tafeln bildet. Gegen Salpetersäure verhält er sich analog

dem Santonsäureäther (1). Der ebenfalls nach beiden Methoden dargestellte *Photosantonsäuremethyläther* bedarf noch der genaueren Untersuchung.

Das schon auf S. 505 erwähnte, von J. Kallen (in der daselbst angeführten Abhandlung) in der Alantwurzel aufgefundene *Alantsäureanhydrid* stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose prismatische Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack dar. Seine Formel ist $C_{15}H_{20}O_2$. Schmelzpunkt 66°. Es ist in Wasser wenig, in Alkohol, Aether u. s. w. sehr leicht löslich. Es siedet erst bei 275° unter theilweiser Zersetzung, sublimirt aber schon bei gelindem Erwärmen. Die *Alantsäure* $C_{15}H_{22}O_3$ erhält man durch Erwärmen des Anhydrids mit verdünnter Kalilauge und Zusatz von Salzsäure. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in kochendem leichter, in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadeln, welche bei 90 bis 91° schmelzen. Dabei verlieren diese Wasser und verwandeln sich wieder in das Anhydrid. Die Alantsäure ist eine zweiatomige einbasische Säure. Ihre Salze sind ziemlich unbeständig. Das *Kalisalz* ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und nur schwierig in kleinen Nadeln zu erhalten. An der Luft zersetzt es sich unter Aufnahme von Kohlensäure und Abscheidung von Anhydrid. Das *Ammonsalz* kann durch Abdampfen einer Lösung von Alantsäure in Ammoniak nicht erhalten werden, da hierbei reine Alantsäure zurückbleibt. Das *Barytsalz* ist in Wasser ziemlich löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten in warzenförmigen Massen ab. Das *Silbersalz* $C_{15}H_{21}O_3Ag$ krystallisirt in kleinen silberglänzenden Schüppchen. *Alantamid* $C_{14}H_{20}(OH)CO . NH_2$ erhält man durch Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von Alantsäureanhydrid in kleinen, federförmig gruppirten Krystallen. Sie sind in Alkohol schwer löslich und schmelzen bei etwa 210° unter Zersetzung. Mit Säuren bildet das Alantamid Verbindungen, welche in Alkohol leicht löslich sind. Bei Zusatz

(1) Sestini, dieser Bericht S. 619.

von Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung scheidet sich die Verbindung 2 $C_{15}H_{22}NO_2$+HCl in Warzen ab; mit Platinchlorid giebt dieselbe ein unlösliches Doppelsalz. Leitet man Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Alantsäure, so entsteht neben wenig *Aethyläther* ein in grofsen farblosen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper $C_{15}H_{21}ClO_2$, welcher bei 140° unter Salzsäureentwickelung schmilzt und mit Basen Salze giebt, die sich leicht unter Bildung von Chlormetall zersetzen. Durch Aetzkali entsteht daraus eine neue, zwei Reihen von Salzen bildende Säure, die *Dialantsäure*, welche ein weifses amorphes Pulver darstellt. Bis jetzt konnte Kallen nur *neutrale* Salze derselben rein erhalten.

Aromatische Sulfosäuren.

R. Schiller und R. Otto (1) fanden eine neue Darstellungsweise der *Benzolsulfinsäure* und *Paratoluolsulfinsäure* in der Einwirkung von Zinkstaub auf die Chloranhydride der entsprechenden Sulfosäuren (2). Man kann entweder in alkoholischer Lösung oder unter Wasser operiren. Im ersteren Falle löst man das gut ausgewaschene Chlorid in dem vierfachen Volum Weingeist (beim Toluolsulfochlorid absolutem), trägt in die kühl gehaltene Lösung in kleinen Portionen so viel Zinkstaub ein, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist, bringt die breiige Masse, welche das in kaltem Wasser und auch in Weingeist fast unlöslichen Zinksalz der Sulfinsäure enthält, auf ein Filter und wäscht sie mit Wasser bis zur Entfernung der alkoholischen Chlorzinklösung. Darauf suspendirt man sie in Wasser und behandelt mit Sodalösung, um das Zinksalz in das leicht lösliche Natronsalz überzuführen. Die etwas

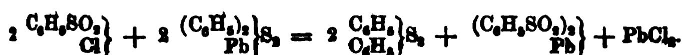
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1584. — (2) Vgl. auch Boettinger, Sulfobrombenzoësäure, in diesem Bericht.

concentrirte Lösung giebt mit Salzsäure eine Fällung der Sulfinsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. 50 g Benzolsulfochlorid geben so als erste Fällung 35 g Benzolsulfinsäure, 50 g Paratoluolsulfochlorid 36 g Paratoluolsulfinsäure. — Das andere Verfahren ist für die Benzolsulfinsäure folgendes. Man übergiefst einige Tropfen Benzolsulfochlorid mit Wasser, fügt etwas Zinkstaub hinzu, vertheilt denselben gut in dem Chlorid und überläfst die Masse sich selbst. In der Regel findet nach einiger Zeit (wo nicht, bei gelindem Erwärmen) Reaction statt, wobei unter Wärmeentwicklung und Zischen der Geruch des Chlorids verschwindet und ein voluminöser Brei aus benzolsulfins. Zink entsteht. Man fügt hierauf eine neue Menge Zinkstaub hinzu und tröpfelt in die Masse unter kräftigem Umrühren von Neuem Chlorid ein, welches nun fast augenblicklich unter zischendem Geräusch reducirt wird. So fährt man abwechselnd mit dem Eintragen von Zinkstaub und Chlorid fort; wird die Masse zu heifs und zu steif, so setzt man kaltes Wasser zu. Stets mufs Zinkstaub im Ueberschufs vorhanden sein, weil sonst leicht Benzolsulfonsäure regenerirt wird. Die weitere Behandlung ist wie oben. Um das Paratoluolsulfochlorid nach derselben Methode zu verarbeiten, mufs man es vorsichtig bis zum Schmelzen erwärmen und auf dieser Temperatur erhalten. Das *benzolsulfins. Zink* krystallisirt, wie mit Bezug auf die Angabe von Kalle (1) bemerkt wird, mit 2 Mol. Wasser, welche bei 130 bis 140° entweichen; ebenso das *paratoluolsulfins. Zink*, welches jenem vollständig gleicht, nur noch schwerer in Wasser löslich ist. Schiller und Otto erwähnen schliefslich, dafs bei völligem Ausschlufs von Wasser und Salzsäure sich Natriumamalgam gegen eine Lösung von Benzolsulfochlorid in leichtem Steinkohlentheeröl ganz indifferent verhält; wird aber der Mischung eine geringe Menge Wasser oder Salzsäure zugesetzt, so findet augenblicklich unter bedeutender Erwärmung Bildung von Benzolsulfinsäure statt. In Be-

(1) Jahresber. f. 1861, 627.

auf der von Denselben aufgefundenen weiteren Bildungsweise von Benzolsulfinsäure aus Benzoldisulfid und alkoholischer Kalilauge s. diesen Bericht, S. 449, sowie aus Benzolsulfochlorid und dem Bleisalz des Benzolsulfhydrats den folgenden Artikel.

R. Schiller und R. Otto (1) versuchten, durch Einwirkung von *Benzolsulfhydrat* und *Paratoluolsulfhydrat* auf die *Chloranhydride* der *Benzolsulfonsäure* und *Paratoluolsulfosäure* zu Thioäthern dieser Säuren zu gelangen. Der Procefs verläuft jedoch anders und führt unter Austritt von Salzsäure zu einem braunen, in Wasser, Weingeist, Benzol und Eisessig unlöslichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Harz. Auch mit dem Bleisalz der Sulfhydrate wurde das Ziel nicht erreicht, die Reaction führte vielmehr zu Disulfiden und Bleisalzen der Sulfinsäure, z. B.:



$$2\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\Cl\end{matrix}\right\} + 2\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\Pb\end{matrix}\right\}S_2 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}(C_6H_5SO_2)_2\\Pb\end{matrix}\right\} + PbCl_2.$$

Nach J. Piccard und A. Humbert (2) absorbirt eine wässerige Lösung der weiter unten beschriebenen *Resorcindisulfosäure* reichlich Brom unter Bildung farbloser, seidenglänzender Nadeln von *Tribromresorcin*. Die Sulfogruppen werden unter Oxydation zu Schwefelsäure durch das Brom herausgeworfen. Piccard und Humbert constatirten an einigen Sulfoderivaten, dafs nach kurzem Kochen mit Salzsäure und chlors. Kali massenhaft Schwefelsäure entstanden war.

Ch. Girard (3) ersetzt bei der *Bereitung* von *Disulfosäuren* die rauchende Schwefelsäure durch pyroschwefels. Natron für sich oder im Gemisch mit englischer Schwefelsäure. Zur Darstellung von Benzoldisulfosäure werden 10 Thl. Benzol mit 15 Thl. Pyrosulfat und 25 Thl. Schwefelsäure unter Druck 4 Stunden lang auf 200 bis 250° erhitzt, zur Darstellung von Anthrachinondisulfosäure 10 Th. Anthrachinon mit 12 Thl. Pyrosulfat und 40 Thl. Schwefelsäure fünf oder sechs Stunden lang

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1636. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1482. — (3) Chem. News 33, 176 aus Bull. soc. chim.

auf 260 bis 270°. Das überschüssige schwefels. Natron wird durch Alkohol abgeschieden oder so, dafs man die Masse der feuchten Luft aussetzt: die Sulfosäuren sind zerfliefslich und fliefsen ab. In ähnlicher Weise wurden dargestellt die Sulfo-säuren von Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen, Phenol, Kresol; für Anilin, Diphenylamin und ihre Homologen ist die Anwendung von höherem Druck unnöthig.

R. Schiller und R. Otto (1) konnten auf dem von Gericke (2) angegebenen Wege, d. h. durch Erhitzen von benzolsulfons. Blei mit Aethyljodid auf 100° und selbst 140 bis 150°, nicht zu dem *Benzolsulfonsäureäther* gelangen. Sehr leicht wurde derselbe aber durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzolsulfonchlorid erhalten. Er bildet ein gelblich gefärbtes, schwach weinartig riechendes Oel, in jedem Verhältnifs in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser löslich, in dem es untersinkt. Er wird schon durch kochendes Wasser verseift. Schiller und Otto vermuthen, dafs die nadelförmigen, in Wasser leicht löslichen Krystalle, welche Gericke für den Aether gehalten hat, benzolsulfons. Blei gewesen seien (!), welches beim Erhitzen unter Druck sich reichlich in Aethyljodid löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt.

Von den isomeren *Chlorbenzolsulfosäuren* war bisher nur eine bekannt, welche durch Auflösen von Chlorbenzol in Schwefelsäure entsteht. C. Goslich (3) bestätigte die schon von Nölting (4) beobachtete Identität dieser Säure mit der aus der Paramidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure) durch Erwärmen ihres Diazoderivats mit Salzsäure entstehenden; sie ist demnach als *Parachlorsulfobenzolsäure* zu bezeichnen. E. Kieselinsky (5) erhielt auf gleiche Art aus Metamidosulfobenzolsäure die *Metachlorsulfobenzolsäure*. Ihr Baryumsalz wurde zur Reinigung in das Chlorid, dieses in das Amid übergeführt und aus

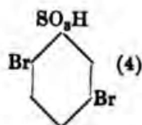
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1638. — (2) Jahresber. f. 1856, 609. — (3) Ann. Chem. 180, 106; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1069. — (4) Jahresber. f. 1875, 624. — (5) Ann. Chem. 180, 108 Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1070.

letzterem nach dem Umkrystallisiren durch Erhitzen mit Salzsäure die Säure wieder abgeschieden. Dieselbe krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure in perlmutterglänzenden Tafeln und Blättern, zerfliefst an der Luft und ist auch in Weingeist leicht löslich. Ihre Salze zersetzen sich noch nicht bei 200°. *Kaliumsalz* $C_6H_4ClSO_3K$. Sehr leicht in Wasser löslich. Aus Weingeist krystallisirt es in weifsen, glimmerartig glänzenden, zu Drusen vereinigten Tafeln und Blättchen. *Baryumsalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Ba + 2 H_2O$. Glänzende rhombische Tafeln, die an der Luft verwittern und in Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich sind. *Calciumsalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Ca$. Feine weifse Tafeln, sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist löslich. *Kupfersalz* $(C_6H_4ClSO_3)_2Cu + 5 H_2O$. Bei langsamem Verdunsten der Lösung lange, durchsichtige, perlmutterglänzende Säulen, sehr leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. *Silbersalz* $C_6H_4ClSO_3Ag$. Rhombische stark glänzende Tafeln und Blättchen, die sich am Lichte dunkel färben und in Wasser leicht lösen. *Chlorid* $C_6H_4ClSO_2Cl$. In Aether leicht lösliches Oel, das auch in einer Kältemischung nicht fest wird. *Amid* $C_6H_4ClSO_2NH_2$. Grofse durchsichtige Tafeln, leicht in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser löslich. Schmelzpunkt 148°. H. Limpricht (1) hat endlich auch die *Orthochlorsulfobenzolsäure* in kleiner Menge aus der entsprechenden Amidosulfosäure erhalten und stellt einige Eigenschaften derselben mit denen der isomeren Chlor- und Bromsulfobenzolsäuren in folgender Tabelle zusammen :

(1) Ann. Chem. 180, 110, Anmerkung; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1071.

	Chlorsulfobenzolsäure		Bromsulfobenzolsäure	
	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid
Ortho-	ölförmig	Schmelzpunkt 182·5°	ölförmig	Schmelzpunkt 186°
Meta-	ölförmig	Schmelzpunkt 148°	ölförmig	Schmelzpunkt 153 bis 154°
Para-	Schmelzpunkt 53°	Schmelzpunkt 143 bis 144°	Schmelzpunkt 75°	Schmelzpunkt 161° (1)

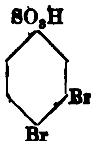
H. Limpricht (2) berichtet über eine Reihe von Versuchen, durch welche die von Nölting (3) aufgefundene Bildung von *Metabromsulfobenzolsäure* (Isobrombenzolsulfosäure) bei der Behandlung von benzolsulfos. Silber mit Brom verallgemeinert wird. Es stellte sich dabei heraus, dafs die Bromirung der Sulfobenzolsäure auf diesem Wege sehr leicht, die der Monobromsulfobenzolsäuren schwieriger, die der Nitrosulfobenzolsäure gar nicht erfolgt und dafs bei den Amidosulfobenzolsäuren complicirte Zersetzungen eintreten. Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes. Zu der warmen Lösung des Silbersalzes wird Brom hinzugesetzt, so lange noch ein Niederschlag von Bromsilber erfolgt, das Filtrat bis zum Verschwinden des Bromgeruchs erwärmt, dann mit kohlens. Baryum neutralisirt und zur Krystallisation gebracht. 1) *Sulfobenzolsäure* lieferte nach diesem Verfahren so reichliche Mengen Metabromsulfobenzolsäure, dafs dasselbe zur Darstellung dienen kann; daneben keine merklichen Mengen isomerer Säuren. 2) *Metabromsulfobenzolsäure* giebt ein Gemisch isomerer Dibromsäuren, bezüglich deren Trennung wir auf die Abhandlung verweisen. Nachgewiesen wurde *Paradibromsulfobenzolsäure* :



(4)

(1) Nach Nölting (Jahresber. f. 1875, 625) 166°. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1858. — (3) Jahresber. f. 1875, 629. — (4) Mundelius und Borns, dieser Bericht S. 634.

und eine *Dibromsulfobenzolsäure*, welcher, da sie auch aus β) *Parabromsulfobenzolsäure* entsteht, die Formel:



zukommt. Gösslich, der dieselbe auf dem letzteren Wege erhielt, beschreibt sie als leicht lösliche feine weisse Nadeln von der Formel $C_6H_3Br_2SO_3H + 3H_2O$, welche bei 57 bis 58° schmelzen und bei 120° wasserfrei sind. Das *Kaliumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3K$ bildet leicht lösliche Krystalle, das *Ammoniumsalz* $C_6H_3Br_2SO_3NH_4$ sehr lösliche verfilzte Nadeln. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ba$ krystallisirt mit $2H_2O$ in flachen Täfelchen oder mit $8H_2O$ in langen Nadeln; es ist sehr schwer löslich. *Calciumsalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Ca$. Solide glänzende Blätter. *Bleisalz* $(C_6H_3Br_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz. *Silbersalz* $C_6H_3Br_2SO_3Ag$. Schwer lösliche lange Nadeln. Das *Chlorid* krystallisirt schwierig in weissen, büschelförmig verwachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 31°, das *Amid* bildet schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei 170°. *Nitrodibromsulfobenzolsäure* entsteht beim Kochen der beschriebenen Säure mit Salpetersäure und erstarrt beim Verdunsten der Lösung zu einer zerfliesslichen, gelblichen Krystallmasse. Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind schwer lösliche, gelbe, wasserfreie Nadeln. Das *Baryumsalz* $[C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3]_2Ba + 3H_2O$ bildet schwer lösliche, zu Warzen vereinigte Nadeln, das leichter lösliche *Calciumsalz* entweder Warzen mit $4H_2O$ oder lange Nadeln mit 6 Mol. Wasser. *Bleisalz* $[C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$; schwer lösliche feine Nadeln. *Chlorid* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2Cl$; zu Büscheln vereinigte feine Nadeln vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. *Amid* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2NH_2$; verfilzte feine Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211°. Das *Silbersalz* der in Rede stehenden *Dibromsulfobenzolsäure* giebt beim Behandeln mit Brom eine sehr kleine Menge einer *Tribromsulfobenzolsäure*, deren *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 3^1/_2H_2O$ feine Nadeln bildet. Das

Chlorid $C_6H_2Br_3SO_2Cl$ erscheint in vierseitigen Säulen vom Schmelzpunkt 120 bis 121°, das *Amid* $C_6H_2Br_3SO_2NH_2$ in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 152°. 4) *Orthobromsulfobenzolsäure* liefert nach Bahlmann (1) zwei Dibromsäuren (bei überschüssigem Brom auch Tribromsäuren), welche als Chloride getrennt wurden. Das eine *Chlorid* ist identisch mit dem der Paradibromsulfobenzolsäure (s. oben), das andere gehört einer noch unbekannten Dibromsulfobenzolsäure an; es krystallisirt in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 97 bis 98°, das entsprechende *Amid* in federartig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 252°. — Ueber das (von Reincke untersuchte) Verhalten des Broms zu metanitrosulfobenzols. Silber und zu den Silbersalzen der Amidosulfobenzolsäuren ist oben schon summarisch berichtet. Sehr eigenthümlich verhält sich die Lösung des metamidosulfobenzols. Silbers. Schon der erste Tropfen Brom bewirkt in derselben eine schöne violette Färbung, die bei weiterem Zusatz immer intensiver wird. Wird das Filtrat zur Trockne gebracht und mit absolutem Alkohol ausgezogen, so geht eine *Dibrommetamidosulfobenzolsäure* mit blauer Farbe in Lösung und hinterbleibt beim Verdunsten als blauschwarze hygroskopische amorphe Masse, die sich leicht mit intensiv violetter Farbe in Wasser und Weingeist, aber nicht in Aether löst. Sie zersetzt kohlens. Salze unter Aufbrausen und bildet dunkelblaue, amorphe, leicht lösliche Salze. Diese Reaction bedarf noch des genaueren Studiums.

C. Goslich (2) theilte Seine (3) Untersuchung der *Parabromsulfobenzolsäure* ausführlicher mit. Neu beschrieben ist deren *Silbersalz* $C_6H_4BrSO_3Ag$, welches beim Erkalten seiner heifsen Lösung in sehr schwer löslichen, langen, feinen, concentrisch vereinigten, seideglänzenden Nadeln anschiefst. Wir entnehmen der Abhandlung ferner folgende Löslichkeitsbestimmungen, welche angeben, wie viel g wasserfreies Salz 100

(1) Limpricht, a. a. O. und Ann. Chem. **181**, 206. — (2) Ann. Chem. **180**, 93. — (3) Jahresber. f. 1875, 625; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1066.

dem der Lösung bei der jedesmal notirten Temperatur enthalten:

	Bromsulfobenzolsäure	Nitrobromsulfobenzolsäure	Nitroamidosulfobenzolsäure
Ammoniumsalz	bei 7° 4·87	bei 9° 5·63	bei 6° 13·44
Kaliumsalz	bei 10° 10·95	bei 8·75° 1·006	bei 6° 5·29 (1)
Barytsalz	bei 11° 2·67	bei 9° 1·44	bei 9° 0·5168
Calciumsalz	bei 11° 20·08	bei 8·75° 4·49	bei 6° 2·087
Bleisalz	bei 10° 4·92		

Im Anschlufs hieran machte Goslich vorläufige Mittheilung über zwei weitere Derivate der Parabromsulfobenzolsäure. *Nitrosulfophenolsäure* bildet sich beim Kochen der Nitrobromsulfobenzolsäure mit Kalilauge. Das *neutrale Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)(OK)SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$ ist orangeroth, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Das *saure Kaliumsalz* $C_6H_3(NO_2)(OH)SO_3K$ ist schwerer löslich und krystallisirt in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Eine *Dibromsulfobenzolsäure* entsteht bei der Zersetzung der Diazoverbindung der *Amidobromsulfobenzolsäure* (2) mit Bromwasserstoffsäure. Ihr *Barytsalz* krystallisirt in derben Nadeln, ihr Amid schmilzt bei 164°.

A. Bahlmann (3) hat die schon von Limpricht und Berndsen (4) erhaltene *Orthobromsulfobenzolsäure* eingehender studirt. Die durch Ueberführung in das Clorid, Umkrystallisiren

(1) Dieses Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser. — (2) Diese Säure enthält $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. — (3) Ann. Chem. **181**, 203. — (4) Jahresber. f. 1875, 689; hier als γ-Säure bezeichnet. Vgl. Limpricht, dieser Bericht S. 687.

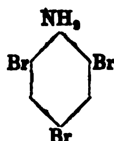
desselben und Zersetzung mit Wasser bei 140 bis 150° rein dargestellte Säure setzt sich aus der stark eingeengten Lösung in langen, zerfliefslichen, auch in Alkohol sehr löslichen Nadeln ab. Die Salze sind alle in Wasser sehr leicht löslich. *Ammoniumsalz* $C_6H_4BrSO_3NH_4$. Weifse, verwachsene Tafeln. *Kaliumsalz* $C_6H_4BrSO_3K + H_2O$. Weifse, vierseitige Tafeln. *Baryumsalz* $[C_6H_4BrSO_3]_2Ba + xH_2O$. Concentrisch vereinigte Nadeln. Der Krystallwassergehalt des lufttrockenen Salzes schwankt zwischen 1 und 2 Mol. *Calciumsalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + 2H_2O$; kleine weifse Tafeln. *Bleisalz* $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 3H_2O$; wasserhelle, gut ausgebildete, rhombische Säulen. *Silbersalz* $C_6H_4BrSO_3Ag$; perlmutterglänzende Blättchen, die sich am Licht allmählich zersetzen. Das *Chlorid* $C_6H_4BrSO_2Cl$ wird bei längerem Stehen fest und scheidet sich dann auch aus ätherischer Lösung in gut ausgebildeten, büschelförmig vereinigten Prismen aus. Schmelzpunkt 51°. Das *Amid* ist schon (1) beschrieben.

Mundelius und Borns (2) untersuchten die aus Paradibrombenzol und Schwefelsäure entstehende *Paradibromsulfobenzolsäure*. Die aus dem reinen Chlorid durch Erhitzen mit Wasser auf 120° dargestellte Säure bildet farblose Nadeln von der Formel $C_6H_3Br_2SO_3H + 2H_2O$ und schmilzt gegen 100°, wasserfrei bei 128°. Das *Ammoniumsalz* ist wasserfrei, das *Kaliumsalz* und *Baryumsalz* enthalten je 1 Mol., das *Calciumsalz* 10, das *Bleisalz* 3 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* stellt gut ausgebildete Tafeln vom Schmelzpunkt 70·5°, das *Amid* kleine seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 192° dar. Aus dieser Säure wurde dargestellt die *Nitrodibromsulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3H + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. Das *Ammonium-* und *Kaliumsalz* enthält 3 Mol., das *Bleisalz* $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* erstarrte bei 0°. — Borns hat ferner durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Metabromacetanilid eine *Monobromamidosulfobenzolsäure* erhalten,

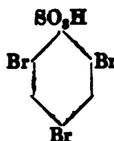
(1) Jahresber. f. 1873, 689. — (2) Limpricht, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1071.

die aus heifsem Wasser in weifsen Nadeln krystallisirt und deren *Baryumsalz* $[C_6H_3Br(NH_2)SO_3]_2Ba + H_2O$ perlmutterglänzende Blättchen darstellt.

Reincke (1) stellte aus dem von Stüber (2) zuerst erhaltenen Tribrombenzol aus Tribromanilin



durch mehrtägiges Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure die *Tribromsulfobenzolsäure*

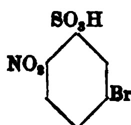


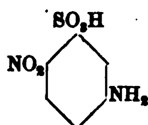
dar. Sie krystallisirt in feinen, leicht löslichen Nadeln. Das *Kaliumsalz* besitzt die Formel $C_6H_2Br_3SO_3K + H_2O$, das *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 9\,H_2O$. Das *Chlorid* bildet derbe Tafeln vom Schmelzpunkt 62 bis 63°, das *Amid* mikroskopische Nadeln, die sich bei 220° schwärzen ohne zu schmelzen. *Nitrotribromsulfobenzolsäure*, durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure erhalten, bildet leicht lösliche sternförmige Nadeln. Das *Kaliumsalz* ist wasserfrei, das *Baryumsalz* besitzt die Formel $[C_6HBr_3(NO_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2\,H_2O$.

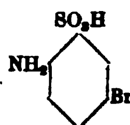
A. Thomas (3) hat die von Berndsen (4) dargestellte *Nitrometabromsulfobenzolsäure* eingehender untersucht. Ihre Salze sind alle leicht löslich. Neu beschrieben sind: *Kaliumsalz* $C_6H_3Br(NO_2)SO_3K$; kleine, harte, gelbe Warzen. *Calciumsalz* $[C_6H_3Br(NO_2)SO_3]_2Ca + 6\,H_2O$. Zu Drusen vereinigte, fast weifse Prismen. *Silbersalz* $C_6H_3Br(NO_2)SO_3Ag + 1^1/_2\,H_2O$. Feine weifse Nadeln. *Chlorid*; durchsichtige flache Säulen vom

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 549. — (2) Jahresber. f. 1871, 447. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1866. — (4) Jahresber. f. 1875, 687.

Schmelzpunkt 83°. *Amid*; feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Durch Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (nicht 180°) entsteht eine *Nitroamidosulfobenzolsäure*, welche in gelben, leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Ihr *Baryumsalz* $[C_6H_3(NO_2)(NH_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ bildet rothgelbe, schwer lösliche Nadeln oder Blätter. Die ebenfalls schon von Berndsen erwähnte *Amidobromsulfobenzolsäure* wird aus der Nitrosäure besser mit Zinn und Salzsäure dargestellt und bildet lange, weifse, concentrisch gruppirte Nadeln von der Formel $C_6H_3Br(NH_2)SO_3H + H_2O$. 100 g Wasser lösen bei 22° 0·579 g *Kaliumsalz* $C_6H_3Br(NH_2)SO_3K$; leicht lösliche flache Säulen. *Baryumsalz* $[C_6H_3Br(NH_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$; leicht löslicheSchuppen undWarzen.*Bleisalz*$[C_6H_3Br(NH_2)SO_3]_2Pb + 2 H_2O$; lange flache Nadeln. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird die Säure in Orthoamidosulfobenzolsäure, durch Erhitzen ihrer Diazoverbindung (gelblichweifse Blättchen) mit Bromwasserstoffsäure in Paradibromsulfobenzolsäure (1) übergeführt. Beide Uebergänge beweisen die nachstehenden Formeln für die untersuchten Verbindungen:







H. Limpricht (2) ist die Darstellung von *Dinitrosulfobenzolsäure* nunmehr (3) doch geglückt, indem Er ganz reine Metanitrosulfobenzolsäure (α) mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure und dem doppelten Volum concentrirter Salpetersäure 14 Tage lang in gelindem Sieden erhielt. Ihre Salze krystallisiren sehr gut, das *Kaliumsalz* mit 1 Mol., das *Baryumsalz* und *Bleisalz* mit je 3 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* $C_6H_3(NO_2)_2SO_2Cl$ stellt kleine weifse, bei 97° schmelzende Warzen, das *Amid* $C_6H_3(NO_2)_2SO_2NH_2$ kurze gelbe, bei 235°

(1) Mundelius und Borns, dieser Bericht S. 634. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 553. — (3) Vgl. Limpricht, Jahresber. f. 1875, 640.

schmelzende Nadeln dar. Schwefelammonium reducirt diese Säure zu *Diamidosulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)_2SO_3H + {}^1/_2 H_2O$, welche in grofsen, rothen, leicht löslichen Säulen krystallisirt. — Bei der erwähnten Behandlung der Metanitrosulfobenzolsäure mit Schwefelsäure und Salpetersäure scheint noch eine zweite Dinitrosulfobenzolsäure zu entstehen. Eine Säure von derselben Zusammensetzung erhielt Limpricht ferner in geringer Menge beim Erhitzen von Metadinitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 170°. Ihr Baryumsalz krystallisirt in grofsen regulären Oktaëdern von rother Farbe.

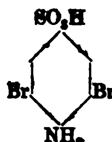
H. Limpricht (1) ermittelte die Constitution der isomeren *Amidosulfobenzolsäuren* (2) durch Destillation der aus der α- und β-Amidosäure dargestellten Bromsulfobenzolsäure in in Form ihrer Kalisalze mit Cyankalium und Ueberführung der so erhaltenen Nitrile in resp. Iso- und Terephtalsäure. Statt der β-Bromsulfobenzolsäure konnte auch die mit derselben identische Säure verwendet werden, welche aus Brombenzol durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht (3). Limpricht gelangt zu denselben Schlufsfolgerungen wie Nölting (4).

Chlor wirkt nach H. Beckurts (5) auf eine heifse concentrirte Lösung von *Metamidosulfobenzolsäure* genau so ein wie Brom (6), d. h. bei Anwendung von 2 Mol. Chlor entsteht *Dichloramidosulfobenzolsäure* (feine weifse, leicht lösliche Nadeln von der Formel $C_6H_3Cl_2SO_3H + 2 H_2O$), bei Ueberschufs von Chlor *Chloranil* $C_6Cl_4O_2$. Der Schwefel geht dabei, obwohl nicht ganz vollständig, in Schwefelsäure über (7).

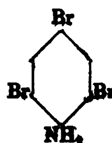
W. Lenz (8) hat, ausgehend von der Paramidosulfobenzolsäure (Sulfanilsäure), eine Reihe *gebromter Benzolsulfosäuren*

(1) Ann. Chem. 180, 88; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1065. — (2) Limpricht und Berndsen, Jahresber. f. 1875, 683. — (3) Diese Säure ist schon von Irelan (Jahresber. f. 1869, 617) und Barth u. Senhofer (Jahresber. f. 1874, 676) in Terephtalsäure übergeführt. — (4) Jahresber. f. 1875, 625. — (5) Ann. Chem. 181, 211; Deutsch ch. Ges. Ber. 1876, 474. — (6) Dieser Bericht S. 645. — (7) Vgl. Piccard und Humbert, dieser Bericht S. 627. — (8) Ann. Chem. 181, 23; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1066 u. 1481.

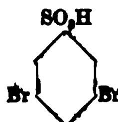
dargestellt und untersucht. Bromwasser bewirkt in der wässerigen Lösung der Sulfanilsäure einen Niederschlag von Tribromanilin; das Filtrat enthält neben Schwefelsäure die schon von Schmitt (1) beschriebene *Dibromamidosulfobenzolsäure*, welcher die Constitutionsformel



zukommt, weil sie durch weitere Einwirkung von Brom in das Tribromanilin

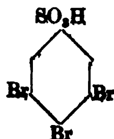


übergeht. Um bei der Darstellung diese Zersetzung möglichst zu beschränken, mufs die berechnete Menge Brom langsam und unter Abkühlung zugesetzt werden. Wendet man statt der freien Sulfanilsäure ihr Baryumsalz an, so enthält der Niederschlag neben Tribromanilin noch schwefels. und dibromamidosulfobenzols. Baryum, in Lösung ist freie Dibromamidosulfobenzolsäure, welche mit Chlorbaryum gefällt wird. Schwefels. und dibromamidosulfobenzols. Baryum werden durch siedendes Wasser getrennt. Aus der freien, in Alkohol gelösten Säure wird durch salpetrige Säure die *Diazoverbindung* $C_6H_2\begin{cases}Br_2\\N{=}N\\SO_3\end{cases}$ (1) erhalten, welche Lenz ausführlich beschreibt, aus dieser die *Dibromsulfobenzolsäure*



(1) Jahresber. f. 1861, 626.

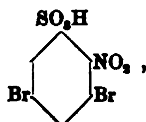
letztere jedoch nicht in den von Schmitt (1) beschriebenen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 84 bis 86°, sondern als grauweiſse, grobkrystallinische Masse. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol, etwas in Aether. *Ammoniumsalz* $C_6H_3Br_3SO_3NH_4$. Glänzende farblose Schuppen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. *Kaliumsalz* $C_6H_3Br_3SO_3K$. Krystallisirt beim Erkalten der heiſsen Lösung in ziemlich groſsen, braunen, nicht deutlich erkennbaren Krystallen, aus der concentrirten Mutterlauge in hellgelben mikroskopischen Täfelchen. Es ist ziemlich leicht in Wasser, schwer in Weingeist (95 Proc.) löslich. *Barymsalz* $(C_6H_3Br_3SO_3)_2Ba + 3^1/_2 H_2O$. Lange gelbliche Nadeln, deren Flächen nur bei Abscheidung aus saurer Lösung Glanz besitzen. Das Wasser entweicht bei 150°. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0·2779 g krystallisirtes Salz. *Calciumsalz* $(C_6H_3Br_3SO_3)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$. Farblose oder schwach gelbliche sechsseitige Tafeln, in Wasser und Weingeist ziemlich leicht löslich. *Bleisalz* $(C_6H_3Br_3SO_3)_2Pb + 1^1/_2 H_2O$. Glänzende, blendend weiſse, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Schüppchen. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0·2103 g krystallisirtes Salz. *Chlorid* $C_6H_3Br_3SO_2Cl$. Groſse farblose, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 57·5°, die sich leicht in Aether, schwer in Petroleumäther lösen. *Amid* $C_6H_3Br_3SO_2NH_2$. Entsteht aus dem Chlorid durch Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und bildet, aus heiſsem Wasser krystallisirt, blendend weiſse Schüppchen vom Schmelzpunkt 203°, die sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser lösen. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0·0954 g Amid. — Dampft man die oben erwähnte Diazoverbindung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade ein, so bleibt *Tribromsulfobenzolsäure*



(1) Jahresber. f. 1861, 630.

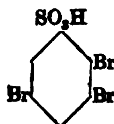
als gelbe, schuppig krystallinische Masse zurück. Sie ist nicht hygroskopisch, aber sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, weniger in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, essigs. Blei und kohlens. Kalium Niederschläge. *Ammoniumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3NH_4$. Farblose, glänzende, mikroskopische Tafeln, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K$. Krystallisirt aus der heifsen Lösung beim Erkalten in glänzenden farblosen Tafeln. *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + 3\,H_2O$. Blendend weifser, aus mikroskopischen sechsseitigen Täfelchen bestehender Niederschlag. Die heifse wässerige Lösung färbt sich roth und setzt schwach roth gefärbte, zolllange, sehr feine Nadeln ab, die nach jedesmaligem Umkrystallisiren dunkler roth erscheinen. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0·0214 g wasserfreies Salz. *Calciumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ca + 2^1/_2\,H_2O$. Bildet beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose, glänzende, mikroskopische, sechsseitige Tafeln, beim langsamen Verdunsten der Lösung seidenglänzende, oft sehr lange Nadeln. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0·3912 g krystallisirtes Salz. *Bleisalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Pb + 3^1/_2\,H_2O$. Bildet, wie das Baryumsalz dargestellt, lange flache, oft längsgestreifte Prismen. 100 g Lösung enthalten bei 21° 0·0561 g krystallisirtes Salz. *Chlorid* $C_6H_2Br_3SO_2Cl$. Ziemlich grofse, farblose, vierseitige, zusammengewachsene Säulen, leicht in Aether, schwer in Petroleumäther löslich. Es entweicht bei 123° und schmilzt bei 127°. *Amid* $C_6H_2Br_3SO_2NH_2$. Wird aus heifsem Wasser als blendend-weifses Pulver vom Schmelzpunkt 210° erhalten, das unter dem Mikroskop als sehr kleine krystallinische Kügelchen erscheint. Es ist sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, leicht in Weingeist löslich, aus welchem es aber auch nicht deutlich krystallisirt. — *Nitrodibromsulfobenzolsäure* wird durch sehr allmähliches Eintragen von dibromsulfobenzols. Baryum in Salpetersäure von 1·5 spec. Gew., Abgiefsen von dem innerhalb 24 Stunden ausgeschiedenen salpeters. Baryum und Eindampfen auf dem Wasserbade dargestellt. Der syrupöse Rückstand setzt über Schwefelsäure farblose langgestreckte Tafeln ab, die neben Schwefel-

säure verwittern, nicht hygroskopisch aber sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslich sind. Die Structurformel dieser Säure ist



da sie bei der Reduction eine von der Dibromsulfanilsäure verschiedene Amidosäure liefert (s. unten). Die verdünnte Lösung giebt mit essigs. Blei, die concentrirtere mit Chlorbaryum und kohlens. Kalium Niederschläge. *Ammoniumsalz* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3NH_4 + H_2O$. Kleine farblose Krystalle, leicht in Wasser, schwer in Weingeist löslich. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° scheint ein Atom Brom durch NH_2 ersetzt zu werden. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3K + H_2O$. Sehr zarte, farblose, glänzende, zerbrechliche Blättchen. 100 g Lösung enthalten bei 20° 1·0764 g krystallisirtes Salz. *Baryumsalz* $[C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ und $+ 4 H_2O$. Aus der Lösung in heifsem Wasser scheiden sich beim Erkalten zuerst gröfsere, gelbliche, stumpfe Rhomboëder mit $1^1/_2$ Mol. Wasser aus, später zarte rhombische Tafeln mit 4 Mol. Wasser, welche schwer frei von den Rhomboëdern zu erhalten sind. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0·7244 wasserfreies Salz. *Calciumsalz* $[C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3]_2Ca + 3 H_2O$. Farbloses Pulver, aus mikroskopischen, häufig zu Drusen vereinigten Blättchen bestehend; leicht löslich in Wasser. *Bleisalz* $[C_6H_2Br_2(NO_2)SO_3]_2Pb + 5 H_2O$. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt ein farbloses, mikroskopisch dem vorigen Salz gleichendes Pulver, das sich in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem schwer löst. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0·1182 g krystallisirtes Salz. *Chlorid* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2Cl$. Durchsichtige, farblose, fast rechtwinkelige Tafeln, die sich ziemlich schwer in Aether lösen, bei 118° erweichen und bei 121° schmelzen. *Amid* $C_6H_2Br_2(NO_2)SO_2NH_2$; krystallisirt aus heifsem Wasser in undeutlichen mikroskopischen Drusen, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und Weingeist leicht löslich sind. Es schmilzt noch nicht bei 300°. — Durch Reduction

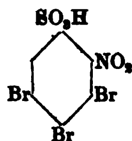
vorstehender Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht eine *Amidodibromsulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3H$. Sie scheidet sich beim Verdunsten der Lösung als farbloses, aus mikroskopischen Blättchen bestehendes Pulver ab, welches kein Krystallwasser enthält (Unterschied von Dibromsulfanilsäure) und bei 170° sich schwärzt. Sie ist leicht in heifsem, weniger in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Weingeist löslich. Die concentrirte Lösung giebt Niederschläge mit Chlorbaryum und essigs. Blei, die verdünnte mit basisch-essigs. Blei. Der Niederschlag durch Chlorbaryum giebt beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose Nadeln des *Baryumsalzes* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Ba + 3^1/_2\,H_2O$. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0·524 g krystallisirtes Salz. Der Niederschlag durch basisch-essigs. Blei ist das *basische Bleisalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Pb, PbO + 4\,H_2O$. Dieses läfst sich aus viel siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet dann ein farbloses, sandiges Pulver, das unter dem Mikroskop als kleine, aus concentrisch vereinigten Nadeln zusammengesetzte Kugeln erscheint. 100 g Lösung enthalten bei 24° 0·082 g krystallisirtes Salz. — Durch Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige oder alkoholische Lösung vorstehend beschriebener Amidosäure wird die *Diazoverbindung* $C_6H_2Br_2\begin{cases}N\\SO_3\end{cases}\!\!>N$ in weberschiffähnlichen Formen, resp. in mikroskopischen Nadeln erhalten. Sie explodirt nicht durch Schlag, aber beim Erhitzen. Sie löst sich sowohl in Wasser wie in Weingeist etwas und wird im Allgemeinen schwer zersetzt; aus Wasser läfst sie sich umkrystallisiren. Beim Kochen mit Alkohol entsteht die oben beschriebene Dibromsulfobenzolsäure, bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure eine neue *Tribromsulfobenzolsäure*



welche beim Verdunsten als gelblicher, krystallinischer, etwas hygroskopischer Rückstand hinterbleibt. Sie löst sich sehr leicht in

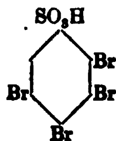
Wasser, etwas weniger in Weingeist und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Chlorbaryum, essigs. Blei und kohlens. Kalium, nicht durch Chlorcalcium gefällt. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_3SO_3K + H_2O$. Aus heißem Wasser farblose, seideglänzende, oft cm lange platte Nadeln. *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_3SO_3)_2Ba + H_2O$. Krystallisirt aus heißem Wasser bei rascher Abscheidung in feinen Nadeln, bei langsamer in kleinen Tafeln. Leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich. *Chlorid* $C_6H_2Br_3SO_2Cl$. Große, farblose, durchsichtige Tafeln vom Schmelzpunkt 86°, leicht löslich in Aether. *Amid* $C_6H_2Br_3SO_2NH_2$. Bildet, aus heißem Wasser umkrystallisirt ein blendend-weißes Pulver (mikroskopische platte Nadeln), das sich sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löst. Es sintert und schwärzt sich bei 225°, schmilzt aber bei vorsichtigem Erhitzen auf Platinblech.

— Die *Nitrotribromsulfobenzolsäure*



wird aus dem Baryumsalz der S. 639 beschriebenen Tribromsulfobenzolsäure durch Behandeln mit Salpetersäure dargestellt. Die syrupdicke Lösung setzt farblose Blättchen ab, welche nicht hygroskopisch sind, sich aber sehr leicht in Wasser, leicht in Weingeist und Aether lösen. Concentrirte Salzsäure scheidet die Säure aus ihrer wässerigen Lösung als Krystallbrei ab. Die wässerige Lösung giebt Niederschläge mit Chlorbaryum, essigs. Blei und kohlens. Kalium, nicht mit Chlorcalcium (auch nicht bei Zusatz von Ammoniak und Weingeist). *Ammoniumsalz* $C_6HBr_3(NO_2)SO_3NH_4 + H_2O$. Blendendweiße, kleine glatte Nadeln, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° partiell zersetzt. *Kaliumsalz* $C_6HBr_3(NO_2)SO_3K + H_2O$. Krystallisirt aus heißem Wasser in sandigen Körnern (mikroskopischen, aus Blättchen zusammengesetzten Drusen) und wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert. *Baryumsalz* $[C_6HBr_3(NO_2)SO_3]_2Ba$

$+ 4 H_2O$. Wird durch wiederholtes Umkrystallisiren in farblosen, seideglänzenden, bis 2 cm langen Prismen erhalten. 100 g Lösung enthalten bei 18° 0·0744 g krystallisirtes Salz. *Calciumsalz* $[C_6HBr_3(NO_2)SO_3]_2Ca + 3 H_2O$. Farblose, mikroskopische, aus Blättchen zusammengesetzte Drusen. 100 g Lösung enthalten bei 20° 1·0432 g krystallisirtes Salz. *Bleisalz* $[C_6HBr_3(NO_2)SO_3]_2Pb + H_2O$. Farbloses Pulver, das unter dem Mikroskop lange, oft zu Drusen vereinigte Blättchen erkennen läfst. 100 g Lösung enthalten bei 20° 0·1408 g krystallisirtes Salz. *Chlorid* $C_6HBr_3(NO_2)SO_2Cl$. Kleine, farblose, in Aether ziemlich schwer lösliche Krystalldrusen vom Schmelzpunkt 116°. *Amid* $C_6HBr_3(NO_2)SO_2NH_2$. Aus heifsem Wasser umkrystallisirt ein blendendweifses Pulver vom Schmelzpunkt 202°, das sich nicht schwer in Wasser, leicht in Weingeist löst. — *Amidotribromsulfobenzolsäure* $C_6HBr_3(NH_2)SO_3H + H_2O$, entsteht aus der vorigen durch Zinn und Salzsäure. Sie krystallisirt in farblosen oder schwach röthlichen, zu Büscheln vereinigten feinen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Weingeist lösen und beim Erhitzen sehr leicht schwärzen. Ihre wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum und essigs. Blei Niederschläge. Der erstere stellt nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser farblose, mikroskopische Blättchen des *Baryumsalzes* $[C_6HBr_3(NH_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$ dar, welche sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösen. Die entsprechende *Diazoverbindung* scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in die wässerige oder alkoholische Lösung der Amidosäure in mikroskopischen Nadeln oder Prismen aus. Sie explodirt nicht durch Schlag, aber beim Erhitzen. Sie ist in Wasser und Weingeist etwas löslich. Bei anhaltendem Kochen mit starker Bromwasserstoffsäure entsteht die *Tetrabromsulfobenzolsäure*,



welche sich beim Abkühlen der Flüssigkeit in farblosen, mikro-

kopischen flachen Nadeln ausscheidet. Sie ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Weingeist und Aether löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum, essigs. Blei, Chlorcalcium und kohlens. Kalium Niederschläge. *Kaliumsalz* $C_6HBr_4SO_3K + H_2O$. Sehr zarte, farblose, mit bloſsem Auge erkennbare, rhombische Blättchen, die sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser lösen. *Baryumsalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Ba + H_2O$. Farblose, durchsichtige rhombische Nadeln, schwer in kaltem, viel leichter in heiſsem Wasser löslich. *Chlorid* $C_6HBr_4SO_2Cl$. Sehr kleine, farblose, rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 120°. *Amid* $C_6HBr_4SO_2NH_2$. Blendend weiſses, aus sehr kleinen mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, das sich schwer in kaltem, leichter in heiſsem Wasser löst. Schmelzpunkt 181°.

Die Einwirkung von 2 bis 3 Mol. *Brom* auf *Metamidosulfobenzolsäure* ist schon von Limpricht und Berndsen (1) untersucht worden. Bei Anwendung von mehr als 3 Mol. Brom wird nicht, wie aus den anderen beiden Amidosulfobenzolsäuren, Tribromanilin, sondern nach H. Beckurts (2) *Bromanil* gebildet, welches in geringer Menge auch schon bei 3 Mol. Brom entsteht. Die Dibromamidosäure kann durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, in welchem sie fast unlöslich ist, von der Tribromsäure leicht befreit werden. Beckurts fand ihre Löslichkeit in Wasser, sowie die des Kalium- und Baryumsalzes, deren Formeln Er bestätigt, wie folgt. 100 g Lösung enthalten :

Säure	Kaliumsalz (wasserfrei)	Baryumsalz (wasserfrei)
bei 11° 0·255°	bei 10° 3·9	bei 10° 3·10.

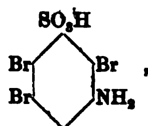
Durch Zersetzung der aus der *Dibrommetamidosulfosäure* entstehenden Diazoverbindung mit Alkohol erhielt Mundelius (3) eine syrupförmige *Dibromsulfobenzolsäure*, deren *Baryum-* und *Calciumsalz* sowohl mit 2 wie mit $2^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren; das *Chlorid* bildet groſse durchsichtige Säulen vom Schmelzp. 84°, das *Amid* feine weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 188 bis

(1) Jahresber. f. 1875, 684. — (2) Ann. Chem. 181, 209; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 474. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1070.

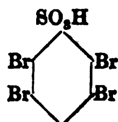
189°. Aus derselben Säure entsteht durch Bromwasserstoff eine krystallinische *Tribromsulfobenzolsäure*. Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* derselben enthielt 1 Mol. Wasser, das *Baryumsalz* 4 (?), das *Calciumsalz* 7 und das *Bleisalz* 9 Mol. Das *Chlorid* stellt grofse, gut ausgebildete Tafeln vom Schmelzpunkt [illegible], das *Amid* ein Pulver dar, welches bei 260° noch nicht schmilzt. — Auch von der *Tribrommetamidosulfobenzolsäure* bestimmte Beckurts die Löslichkeit der freien Säure, des *Kaliumsalzes* (perlmutterglänzende dünne Blättchen) und des *Baryumsalzes*. 100 g Lösung enthalten von den wasserfreien Verbindungen:

Säure	Kaliumsalz	Baryumsalz
bei 11° 2·40	bei 12° 1·91	bei 12° 0·480.

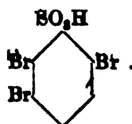
Die heifse wässerige Lösung der Säure giebt mit Brom sofort einen Niederschlag von Bromanil. Ihre Structurformel ist:



weil sie in eine Tetrabromsulfobenzolsäure von der Structur:



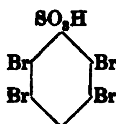
(siehe unten) überführbar ist. Demnach besitzt auch die *Tribromsulfobenzolsäure*, welche aus der *Diazoverbindung* (kleine gelbe rhombische Tafeln von der Formel $C_6HBr_3\left\{\begin{matrix}N\\SO_3\end{matrix}\right\rangle N$) durch Kochen mit Alkohol entsteht, die Formel:



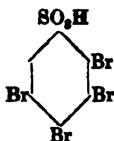
Diese Säure ist von Knuth (1) untersucht. Ihre Salze sind

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 476.

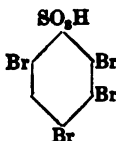
…istens schwer löslich und enthalten das *Kaliumsalz* 4, das …aryumsalz 3 oder 9, das *Calciumsalz* 8, das *Bleisalz* 6, das …bersalz 1 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* $C_6H_2Br_3SO_2Cl$ …ldet grofse Säulen vom Schmelzpunkt 64·5°, das *Amid* seide…änzende Nadeln, welche sich bei 220° bräunen und bei 228° …n Sublimat geben. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure …ebt sie eine *Nitrotribromsulfobenzolsäure* $C_6HBr_3(NO_2)SO_3H$ …-2H_2O, weifse, sternförmig gruppirte, mikroskopische Nadeln, …e sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem Wasser …d heifsem Weingeist leicht lösen. Das *Kaliumsalz* enthält …/₂, das *Baryumsalz* 10 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* bildet …che Tafeln vom Schmelzpunkt 142°, das *Amid* kleine Nadeln …m Schmelzpunkt 175°. — Durch Kochen der eben erwähnten …iazoverbindung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht …ie von H. Beckurts (1) untersuchte *Tetrabromsulfobenzol-* …säure (2) :



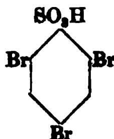
(1) a. a. O. und Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 477. — (2) Die beiden anderen möglichen Formeln :



und



sind ausgeschlossen, weil die erste der Säure von Lenz (dieser Bericht S. 644) …ukommt, die zweite aber einer Tribrommetamidosäure entsprechen würde, welche durch Elimination von NH_2 die von der obigen verschiedene Tribromsulfosäure



geben müfste (vgl. Reincke, diesen Bericht S. 635).

Dieselbe krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in feinen, sternförmig vereinigten Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist. *Ammoniumsalz* $C_6HBr_4SO_3NH_4$. Schwach röthlich gefärbte Blättchen, leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich. *Kaliumsalz* $C_6HBr_4SO_3K$; feine Nadeln. *Barytumsalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Ba + 1^1/_2\ H_2O$. Fällt aus der Lösung der Säure durch Chlorbaryum und wird durch Umkrystallisiren in zarten weifsen Blättchen erhalten. *Calciumsalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Ca + 8\ H_2O$. Weifse, büschelförmig vereinigte Nadeln, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich. *Bleisalz* $(C_6HBr_4SO_3)_2Pb + 4\ H_2O$. Kleine Prismen, ziemlich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser löslich. *Silbersalz* $C_6HBr_4SO_3Ag + 1^1/_2\ H_2O$ (?). Kleine sechsseitige, sich am Licht schwärzende Prismen. Die Löslichkeitsbestimmungen ergeben in 100 g Lösung an wasserfreiem

Kaliumsalz	Barytumsalz	Calciumsalz	Bleisalz
bei 11° 0·8124	bei 11° 0·816	bei 11° 0·824	bei 11° 0·8837.

Das *Chlorid* bildet derbe rhombische Tafeln, schmilzt bei 91·5° und ist in Aether leicht löslich. Das *Amid* scheidet sich aus heifsem Wasser als krystallinisches Pulver, aus heifsem Weingeist in mikroskopischen Nadeln aus. Es schmilzt erst oberhalb 250°. — *Nitrotetrabromsulfobenzolsäure* $C_6Br_4(NO_2)SO_3H + 4\ H_2O$ bildet sich aus der vorigen Säure erst bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure und hinterbleibt beim Verdunsten als gelblicher Rückstand. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man sie in gelblichweifsen glänzenden spröden Nadeln, die sich leicht in heifsem Wasser, weniger in kaltem und auch in Weingeist lösen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. *Kaliumsalz* $C_6Br_4(NO_2)SO_3K + 1^1/_2\ H_2O$. Schöne atlasglänzende Prismen. *Ammoniumsalz* $C_6Br_4(NO_2)SO_3NH_4 + H_2O$. Weifses, aus kleinen Tafeln bestehendes Pulver. *Barytumsalz* $[C_6Br_4(NO_2)SO_3]_2Ba + 9\ H_2O$. Kleine flache, leicht zerbrechliche Prismen. *Calciumsalz* $[C_6Br_4(NO_2)SO_3]_2Ca + 8\ H_2O$. Zarte silberglänzende Blättchen. *Bleisalz* $[C_6H_4(NO_2)SO_3]_2Pb + 9\ H_2O$. Lange perlmutterglänzende Prismen. *Silbersalz* $C_6Br_4(NO_2)SO_3Ag + H_2O$.

Feine weiſse Nadeln, die sich am Lichte rasch bräunen. Von den wasserfreien Salzen enthalten 100 g Lösung bei 11° :

Kaliumsalz	Ammoniumsalz	Baryumsalz	Calciumsalz	Bleisalz
0·571	1·054	0·868	0·175	0·0608.

Das *Chlorid* $C_6Br_4(NO_2)SO_2Cl$ entsteht aus dem Kaliumsalz durch Phosphorchlorid und etwas Phosphoroxychlorid erst beim Erhitzen auf 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohre (1). Es krystallisirt aus Aether in zarten rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 146 bis 147°. Das *Amid* $C_6Br_4(NO_2)SO_2NH_2$ bildet ein krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. In Weingeist ist es leicht löslich und schieſst daraus in mikroskopischen, concentrisch vereinigten Nadeln an. Es schmilzt erst oberhalb 300°. — *Amidotetrabromsulfobenzolsäure* $C_6Br_4(NH_2)SO_3H + 2\,H_2O$ wird aus vorstehender Säure durch Zinn und Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in feinen mikroskopischen Nadeln, die in Wasser und Weingeist in der Wärme leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung giebt mit Brom oder Chromsäure auffallenderweise kein Bromanil. *Kaliumsalz* $C_6Br_4(NH_2)SO_3K + 1^1/_2\,H_2O$. Perlmutterglänzende Prismen. *Baryumsalz* $[C_6Br_4(NH_2)SO_3]_2Ba + H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. *Calciumsalz* $[C_6Br_4(NH_2)SO_3]_2Ca + 7\,H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. 100 g Lösung enthalten an wasserfreien Verbindungen :

Säure	Kaliumsalz	Baryumsalz
bei 11° 2·17 g	bei 10° 1·47	bei 10° 0·400.

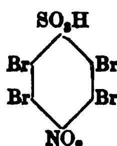
Die *Diazoverbindung* $C_6Br_4\left\{\begin{matrix}SO_3\\N\end{matrix}\right\rangle N$ bildet gelbe mikroskopische rhombische Tafeln. Sie zersetzt sich beim Kochen mit Wasser leicht, beim Kochen mit Weingeist unter gewöhnlichem Druck nicht. Heiſse Bromwasserstoffsäure führt sie unter stürmischer Stickstoffentwickelung in *Pentabromsulfobenzolsäure* $C_6Br_5SO_3H$ über, welche durch Verdunsten der Flüssigkeit und Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser in feinen schwerlöslichen Blättchen oder Nadeln erhalten wird. Bei 180 bis 200° liefert sie schweflige Säure und ein über 250° schmelzendes Sublimat (Pentabrombenzol ?). Sie wird von concentrirter Salpetersäure oder Kali-

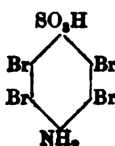
(1) Bei 180° entsteht Hexachlorbenzol.

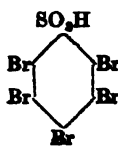
lauge nicht verändert. *Ammoniumsalz* $C_6Br_5SO_3NH_4$. Weifse Blättchen. *Kaliumsalz* $C_6Br_5SO_3K + H_2O$. Mikroskopische gut ausgebildete, quadratische Prismen. *Baryumsalz* $(C_6Br_5SO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$. Feine Blättchen. *Calciumsalz* $(C_6Br_5SO_3)_2Ca + 4H_2O$. Gut ausgebildete Prismen. *Silbersalz* $C_6Br_5SO_3Ag + 1^1/_2 H_2O$. Aus verdünnter Lösung kleine halbkugelige Warzen, aus concentrirter weifses, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. In Wasser schwer löslich. Von den wasserfreien Salzen und der Säure enthalten 100 g Lösung :

Säure	Kaliumsalz	Baryumsalz	Calciumsalz
bei 10° 0·545	bei 12° 0·558	bei 12° 0·2660	bei 14° 0·772.

Chlorid $C_6Br_5SO_2Cl$. Aus Nadeln bestehende Warzen vom Schmelzpunkt 90°. *Amid* $C_6Br_5SO_2NH_2$. Feines krystallinisches Pulver, bei 250° noch nicht schmelzend. — Für die letzten drei Säuren ergeben sich aus Obigem die Formeln :



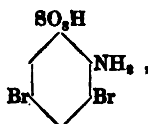




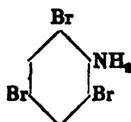
H. Limpricht (1) untersuchte das Verhalten der *Orthoamidosulfobenzolsäure* gegen *Brom* (2). Auf Zusatz von ein oder zwei Molekülen Brom zur Lösung der Säure oder ihres Baryumsalzes entsteht ein Niederschlag, der Tribromanilin, schwefels. und dibromamidosulfobenzols. Baryum enthält, während das Baryumsalz einer einfach-gebromten Säure, die sich um so reichlicher bildet, je weniger Brom angewendet wird, in Lösung bleibt. Man erhitzt den Niederschlag mit der Flüssigkeit zum Kochen, filtrirt und kocht den Rückstand noch einigemal mit Wasser aus. Aus dem mit kohlens. Baryum neutralisirten und eingedampften Filtrat krystallisirt zuerst das Baryumsalz der zweifach-, dann das der einfach-bromirten Säure, endlich das der unveränderten Amidosäure. Die *Monobromortho-*

(1) Ann. Chem. 181, 193; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1429. — (2) Limpricht und Berndsen, Jahresber. f. 1875, 689.

amidosulfobenzolsäure $C_6H_3Br(NH_2)SO_3H$ krystallisirt in feinen langen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht, in Alkohol (von 95 Proc.) selbst beim Kochen schwer löslich sind. Das *Baryumsalz* $[C_6H_3Br(NH_2)SO_3]_2Ba + H_2O$ (?) bildet perlmutterglänzende dünne, leicht lösliche Blättchen. Mit salpetriger Säure entstehen kleine sechsseitige Tafeln einer *Diazoverbindung*. Genauer konnte die *Dibromorthoamidosulfobenzolsäure* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3H$ untersucht werden. Sie bildet dicke, zu Krusten verwachsene rhombische Tafeln ohne Krystallwasser, oder (aus verdünnter Lösung) gröfsere vierseitige Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. Sie ist in heifsem Wasser leicht, viel weniger in kaltem [100 g Lösung enthielten bei 10·5° 3·04 wasserfreie Säure (1)], ziemlich leicht in Weingeist löslich. Ihre Structurformel ist :



weil sie bei der Behandlung mit Brom Tribromanilin :



liefert. Sie müfste demnach mit derjenigen Säure identisch sein, welche Lenz (2) durch Reduction Seiner Nitrodibromsulfobenzolsäure erhalten hat, weicht jedoch in einigen Punkten von derselben ab. *Kaliumsalz* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3K + H_2O$. Zu Sternen vereinigte, durchsichtige, luftbeständige Nadeln. *Natriumsalz* $C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3Na + H_2O$. Krystallisirt aus der heifsen Lösung in grofsen flachen Prismen, die an der Luft schnell ver-

(1) Für Löslichkeitsbestimmungen zieht Limpricht jetzt die Methode von V. Meyer (Jahresber. f. 1875, 86) vor, ist aber nach Seinen Versuchen der Ansicht, dafs erst nach 24- bis 48stündigem Stehen Constanz eintrete. Bezüglich der oben angeführten Bestimmungen gilt das Jahresber. f. 1875, 631, Anm. (1) Gesagte. — (2) Dieser Bericht S. 641.

wittern. In der Mutterlauge dem Sonnenlicht ausgesetzt verwandeln sich dieselben innerhalb 24 Stunden in luftbeständige Krystallkörner von demselben Wassergehalt. 100 g Lösung enthalten bei 12·2° 3·55 wasserfreies Salz. *Baryumsalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Ba + 1^1/_2 H_2O$; kleine, scharf ausgebildete Krystalle, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich. 100 g Lösung enthalten bei 9·6° 0·193 wasserfreies Salz. *Calciumsalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Ca$. Seideglänzende, concentrisch vereinigte Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. *Bleisalz* $[C_6H_2Br_2(NH_2)SO_3]_2Pb + H_2O$. Zu Bündeln vereinigte, kleine flache Prismen, ziemlich schwer in Wasser löslich. Das *Chlorid* zersetzt sich mit Wasser unter Rückbildung der Säure. Die durch salpetrige Säure entstehende *Diazoverbindung* (1) beschreibt Limpricht als mikroskopische dünne Prismen, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen und beim Erwärmen damit sogleich zersetzen. In kaltem Alkohol ist sie kaum löslich; beim Kochen entsteht die von Lenz untersuchte *Dibromsulfobenzolsäure*. Das *Baryumsalz* der aus derselben entstehenden Nitrosäure erhielt Limpricht in Blättchen mit *zwei* Molekülen Wasser.

C. Pauly (2) hat die der Metabenzoldisulfosäure entsprechende *Benzoldisulfinsäure* dargestellt, indem Er das bei 63° schmelzende Chlorid der ersteren (3) unter Wasser mit Zinkstaub behandelte (4), das Reactionsproduct mit kohlens. Kali zerlegte und die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure und Aether behandelte. Dabei schied sich die Säure zwischen dem Aether und der Salzsäure als ein in Wasser und Weingeist leicht, in Aether kaum lösliches Oel aus. Ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier zuerst und bleicht es dann, gerade wie Benzolsulfinsäure. An der Luft scheint sich die Disulfinsäure schnell zu verändern. Ihr *Baryumsalz* entsprach der Formel $C_6H_4(SO_2)_2Ba$.

(1) Vgl. diesen Bericht S. 642. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1596. — (3) Vgl. Körner und Monselise, im folgenden Artikel. — (4) Vgl. Schiller und Otto, diesen Bericht S. 625.

Bereits im vorigen Bericht (S. 619 ff.) wurde mehrerer Arbeiten über *isomere Benzoldisulfosäuren* gedacht. W. Körner und G. Monselise (1) haben Sich mit demselben Gegenstande beschäftigt. Sie erhitzen rohe Benzolsulfosäure (4 Vol.) mit rauchender Schwefelsäure (3 Vol.) drei bis fünf Stunden lang auf 200 bis 245°, führen das Product zuerst in das Kalksalz, dann in das Kalisalz über und trennen die Meta- und Parabenzoldisulfosäure (von Ihnen α- und β-Benzoldisulfosäure genannt) durch mechanische Sonderung der Krystalle des Kalisalzes. Beide Säuren sind krystallisirbar, zerfliefslich und in den physikalischen Eigenschaften nicht sehr verschieden. Von den Salzen krystallisiren die der α-Säure leichter und besser als die der β-Säure und sind leichter löslich als letztere. *α-Kaliumsalz* $C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$. Grofse farblose, fast diamantglänzende Prismen. 100 Thl. Wasser lösen bei 100° 105·772 Thl. wasserfreies Salz. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. *α-Natriumsalz* $C_6H_4(SO_3Na)_2 + 4\, H_2O$. Lange farblose, sehr leicht lösliche Nadeln. *α-Baryumsalz* $C_6H_4(SO_3)_2Ba + 2\, H_2O$. Krystallisirt aus concentrirten Lösungen in farblosen, zu Kugeln vereinigten Nadeln, aus verdünnteren in grofsen farblosen Prismen, die bald glänzend und durchsichtig, bald opak sind. 100 Thl. Wasser lösen bei 100° 44·24 Thl. des wasserfreien Salzes. *Bleisalz* $C_6H_4(SO_3)_2Pb + 2\, H_2O$ (2). Aehnelt sehr dem vorigen, mit dem es isomorph zu sein scheint. 100 Thl. Wasser lösen bei 26° 86·2 Thl. wasserfreies Salz. *Kupfersalz* $C_6H_4(SO_3)_2Cu + 6\, H_2O$. Blafsblaue, sehr leicht lösliche lange Nadeln. Das *Cadmiumsalz* bildet sehr leicht lösliche kleine Prismen. Das *α-Chlorid* $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner ätherischen Lösung in grofsen farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 63°. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert es *Thioresorcin* (3). Das *α-Amid* $C_6H_4(SO_2NH_2)_2$ bildet benzoësäureähnliche Nadeln, die bei 229°

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 133; im Ausz. Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 583 (Corresp.). — (2) Nach Barth und Senhofer (Jahresber. f. 1875, 620) mit $1^1/_2\, H_2O$. — (3) Dieser Bericht S. 450.

schmelzen. Durch Destillation des α-Kalisalzes mit Cyankalium entsteht das auf S. 374 beschriebene α-Dicyanbenzol. — *β-Kaliumsalz* $C_6H_4(SO_3K)_2 + H_2O$. Ziemlich unvollkommene Krystalle (Tafeln), welche auf einigen Flächen Perlmutterglanz zeigen und meistens schwach gefärbt sind. 100 Thl. Wasser lösen bei 100° nur 66·6 Thl. wasserfreies Salz. *β-Barytsalz* $C_6H_4(SO_3)_2Ba + H_2O$ (1). Weifse opake, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Krusten. 100 Thl. Wasser lösen bei 100° 7·19 Thl. wasserfreies Salz. *β-Bleisalz* $C_6H_4(SO_3)_2Pb + H_2O$ (2). Kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen. 100 Thl. Wasser lösen bei 20° 24·9 Thl. wasserfreies Salz. Das β-Dicyanbenzol ist auf S. 374 beschrieben. Das *β-Chlorid* $C_6H_4(SO_2Cl)_2$ ist in Aether weniger löslich als das α-Chlorid und krystallisirt daraus in langen durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 131°. Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure liefert es *Thiohydrochinon* (3), mit Ammoniak das β-Amid $C_6H_4(SO_2NH_2)_2$. Dieses krystallisirt leicht aus Wasser, in dem es wenig löslich ist, in sehr zarten Täfelchen; aus Alkohol, in welchem es sich noch weniger löst, in kleinen, gut ausgebildeten Tafeln. Es schmilzt bei 288° ohne zu sublimiren.

Drebes (4) erhielt durch Zersetzung der Metadiazodisulfobenzolsäure (siehe weiter unten) eine von den bisher bekannten verschiedene Disulfobenzolsäure, welche demnach als *Orthodisulfobenzolsäure* aufzufassen ist. Das *Chlorid* derselben krystallisirt in grofsen farblosen, vierseitigen Tafeln, die bei 105° schmelzen, das *Amid* in kleinen Nadeln oder daraus zusammengesetzten Warzen, welche bei 233° schmelzen. Es ergiebt sich also folgende Uebersicht der Schmelzpunkte :

	Disulfobenzolsäure :		
	Ortho	Meta	Para
Chlorid	105°	63°	132°
Amid	233°	229°	288°.

(1) Nach Garrick (Jahresber. f. 1869, 396) mit $1^1/_2$ H_2O. — (2) Nach Garrick mit 2 H_2O. — (3) Dieser Bericht S. 450. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 558.

H. Limpricht (1) führte die Metadisulfobenzolsäure, welche durch Erhitzen ihres bei 63° schmelzenden Chlorids (2) mit Wasser auf 140° rein erhalten war, in *Nitrodisulfobenzolsäure* $C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$ über. Hierzu wendet man ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure an, da concentrirte Salpetersäure allein selbst kochend nicht einwirkt. Die Nitrosäure krystallisirt in farblosen, sehr zerfliefslichen Nadeln. Die Salze sind leicht löslich. Das *Ammonium-*, *Kalium-* und *Silbersalz* sind wasserfrei, das *Barymsalz* enthält 4, 5 oder 6 Mol., das *Calciumsalz* 2, das *Bleisalz* 4 Mol. Krystallwasser. Das *Chlorid* $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)_2$ bildet flache Prismen vom Schmelzpunkt 96°, das *Amid* $C_6H_3(NO_2)(SO_2NH_2)_2$ gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 242°. — Durch Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium erhält man die *Amidodisulfobenzolsäure* $C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2 + 3\,H_2O$, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Die meisten Salze sind leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* enthält 1 Mol., das *Kaliumsalz* 3 oder 4, das *Barymsalz* $3^1/_2$, das *Calciumsalz* $^1/_2$, das *Bleisalz* 4 Mol. Wasser, das *Silbersalz* ist wasserfrei. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die absolut alkoholische Lösung der Säure entsteht die *Diazoverbindung*, welche sich auf Zusatz von Aether als bald erstarrendes Oel abscheidet. — Eine andere Amidodisulfobenzolsäure erhielt (wie es scheint neben isomeren Säuren) Drebes (3) durch Erhitzen von Metamidosulfobenzolsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180°. Sie ist eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche krystallinische Masse. Das *Baryum-* und *Bleisalz* enthalten je 1 Mol. Wasser. Gegen salpetrige Säure verhält sie sich wie die obige Säure; beim Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol entsteht *Orthodisulfobenzolsäure* (4). Aus der *Disulfanilsäure* erhielt Drebes (5) auf gleiche Art Metadisulfobenzolsäure.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 550. — (2) Vgl. Körner und Monselise, diesen Bericht S. 653. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 552. — (4) Siehe d. vorhergehenden Artikel. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 551.

H. Schmid (1) bereitete in Gemeinschaft mit Nölting durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Nitrobenzol ein *Dinitrosulfobenzid* [$(C_6H_4NO_2)_2SO_2$], welches mit dem von Gericke (2) erhaltenen sich identisch erwies.

J. Annaheim (3) theilt Weiteres (4) über *Oxysulfobenzid* mit. Zur Darstellung von meſsbaren Krystallen löst man in einem Becherglase reines Oxysulfobenzid in siedendem Eisessig fast bis zur Sättigung auf, bringt die Lösung sofort ohne zu filtriren in ein 100° heiſses Wasserbad, stülpt ein zweites Becherglas darüber und läſst das Ganze 24 Stunden lang mit einem Tuch umwickelt stehen. Die so gewonnenen, bis 2 cm langen Krystalle gehören dem orthorhombischen System an und sind eine Combination von $\infty P \breve{\infty}$, $\infty \breve{P}_2$, 0 P, P. Sie zeigen das Axenverhältniſs :

$$a : b : c = 0{,}58419 : 1{,}2829 : 1$$

Vertical- Quer- Längsaxe.

Das spec. Gewicht derselben bei 15° beträgt 1·3663, woraus sich das Molekularvolum V = 182.9 ergiebt. — *Dibromdinitrooxysulfobenzid* erhält man aus dem Dinitrooxysulfobenzid, wenn man 34 g desselben, die man mit etwas Schwefelkohlenstoff überschüttet hat, 32 g Brom hinzufügt. Zur Reinigung wird das Rohproduct auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser ausgewaschen, in kohlensaurem Natrium gelöst und auskrystallisirt. Das abgeschiedene *Natriumsalz* [$(C_6H_2Br(NO_2)ONa)_2SO_2 + 2 H_2O$] krystallisirt in feinen gelbrothen Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leichter löslich und scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Phenol ab. Dieses [$(C_6H_2Br(NO_2)OH)_2SO_2$] ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist und leicht löslich in siedendem Eisessig, woraus es sich in schwach strohgelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 284 bis 285° abscheidet. — *Dijoddinitrooxysulfobenzid* entsteht auf analoge Weise wie die vorhergehende Verbindung aus 50 g in Wein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 79. — (2) Jahresber. f. 1856, 611. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 660 und 1148. — (4) Jahresber. f. 1874, 713; f. 1875, 701.

meist gelöstem Jod, 34 g Dinitroxysulfobenzid und 21·6 g gelbem Quecksilberoxyd mittelst Erwärmen auf dem Wasserbade. Das *Natriumsalz* [$(C_6H_2J.NO_2.ONa)_2SO_2$ + $2H_2O$] krystallisirt in schwer löslichen orangerothen Nadeln und scheidet aus der siedend heißen Lösung nach Hinzufügung von Salzsäure das *Phenol* [$(C_6H_2J.NO_2.OH)_2SO_2$] ab. Letzteres ist in Wasser und Weingeist nicht, hingegen ziemlich in siedendem Eisessig löslich aus welcher Lösung es in feinen, bei 294 bis 295° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Im Anschluß an obige Untersuchungen hat Annaheim das spec. Gewicht folgender Verbindungen bestimmt und das Molekularvolum daraus berechnet: 1) *Tetrachloroxysulfobenzid;* spec. Gew. = 1·7774 bei 16°, V = 218·2. 2) *Tetrabromoxysulfobenzid;* spec. Gew. = 2·3775 bei 17°, V = 238·0. 3) *Tetrajodoxysulfobenzid;* spec. Gew. 2·7966 bei 19°, V = 269·5.

C. Pauly und R. Otto (1) theilen eine neue Bildungsweise von *Benzoldisulfoxyd* [$(C_6H_5)_2S_2O_2$] (2) mit, welche sich darauf gründet, daß das Benzolsulfhydrat durch gemäßigte Oxydation mittelst einer Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. zunächst in jenen Körper übergeht. — Aus der entsprechenden *Sulfinsäure* wird das Disulfoxyd beim Kochen mit Wasser schon unter gewöhnlichem Druck gebildet, ferner durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid auf das Natriumsalz der Sulfinsäure und endlich durch freiwillige Zersetzung der letzteren selbst im verschlossenen Rohr. — Der Schmelzpunkt des Benzoldisulfoxyds liegt nach neueren Untersuchungen bei 45°; durch Kochen mit Kaliumhydroxyd zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Benzolsulfosäure, Benzolsulfinsäure und Benzoldisulfid :



$$(2\,C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_5SO_3H + C_6H_5SO_2H + (C_6H_5)_2S_2).$$

Was oben über die Bildungsweise von Benzoldisulfoxyd gesagt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1639. — (2) Jahresber. f. 1867, 629.

wurde, gilt auch von derjenigen des *Paratoluoldisulfoxyds* $[(C_7H_7)_2S_2O_2]$.

L. Barth und C. Senhofer (1) haben die noch fehlende *Phenolmetasulfosäure* durch unvollständige Zersetzung von Metabenzoldisulfosäure (2) durch schmelzendes Kalihydrat erhalten. Man löst zum Zwecke der Darstellung metabenzoldisulfos. Kali in möglichst wenig Wasser, fügt die zwei- bis dreifache Menge Aetzkali hinzu und erhitzt längere Zeit (etwa eine Stunde) auf 170 bis 180°. Sobald die Masse die Consistenz eines dicken Breies angenommen hat, unterbricht man das Erhitzen, löst in Wasser und neutralisirt möglichst genau mit Schwefelsäure. Die Hauptmenge des schwefels. Kali's wird durch Krystallisation entfernt, der Rest durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, in welchem das phenolmetasulfos. Kali löslich ist. Nach der Reinigung von etwas Chlorkalium wird dasselbe durch Krystallisiren der wässerigen Lösung im Vacuum völlig rein erhalten. Die freie Phenolmetasulfosäure wird daraus mit Hülfe von Schwefelsäure und einem Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und Aether isolirt und durch Ueberführung ins Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff gereinigt. Die concentrirte wässerige Lösung setzt nach längerem Stehen im Vacuum feine, concentrisch gruppirte Nadeln von der Formel $C_6H_4(OH)SO_3H + 2H_2O$ an. Bei 100 bis 112° hält die Säure noch $^1/_2$ Mol. Wasser zurück und wird bei 140° wasserfrei, aber schon etwas bräunlich. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung. Von ihren Salzen stellen Barth und Senhofer eine Anzahl mit den entsprechenden Salzen der isomeren Säuren in nachstehender Tabelle zusammen :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 969. — (2) Jahresber. f. 1875, 620.

	Orthophenolsulfosäure:	Metaphenolsulfosäure:	Paraphenolsulfosäure:
Kalisalz	Schmilzt bei 240°; lange flache Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser *).	Schmilzt bei 200 bis 210°; schuppige Massen mit 1 Mol. Wasser, unter dem Mikroskop verworrene platte Nädelchen.	Schmilzt nicht bei 260°. Wasserfreie sechsseitige Tafeln *).
Barytsalz	Undeutlich krystallinische Massen mit 2 Mol. Wasser, unter dem Mikroskop kleine, manchmal undeutliche Nadeln. Sehr löslich in Wasser *).	Kleine Krystallblättchen, unter dem Mikroskop concentrisch gruppirte Nadeln. Enthält $^1/_2$ Mol. Wasser. Sehr leicht löslich.	Seidenartig verfilzte, lange, oft in Warzen anschiefsende Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser *).
Bleisalz	Undeutliche Tafeln mit 1 Mol. Wasser. Einmal ausgeschieden, löst es sich sehr schwer wieder in Wasser *).	Grofse rhombische (1) Tafeln mit 3 Mol. Wasser, die bei 145° entweichen. In Wasser leicht löslich.	Lange, zu Warzen gruppirte Nadeln mit 2 Mol. Wasser.
Kupfersalz	Blafsgrüne Prismen.	Grofse, dünne, hellgrüne rhombische Tafeln mit 6 Mol. Wasser. Sehr hygroskopisch und leicht in Wasser löslich.	Dicke, blaue, dem Kupfervitriol ähnliche Platten mit 10 Mol. Wasser.
Natronsalz	Undeutliche Krystallmasse mit $1^1/_2$ Mol. Wasser *).	Flache Nadeln oder grofse rhombische Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser.	Prismatische Krystalle mit 2 Mol. Wasser.

*) Die mit *) bezeichneten Daten sind durch von Barth und Senhofer wiederholte oder neue Versuche ermittelt worden.

(1) In der ausführlichen Beschreibung dieses Salzes steht „quadratische" Tafeln.

Aufserdem beschreiben Sie noch folgende Salze. *Basisches Kalisalz.* Wird durch Auflösen des neutralen Salzes mit der berechneten Menge Aetzkali in Alkohol erhalten. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 150° entweicht. *Ammonsalz;* krystallisirt aus verdünnten Lösungen in starken, wohlausgebildeten Tafeln. Concentrirte Lösungen der Säure erstarren nach dem Sättigen mit Ammoniak zu einem Krystallbrei von feinen, von einem Mittelpunkt strahlig ausgebreiteten Nadeln. Es ist in Wasser sehr löslich. Das *Silbersalz* stellt farblose, aus feinen Nadeln bestehende Warzen dar und ist leicht löslich in Wasser. Charakteristisch verschieden ist das Verhalten der drei Phenolsulfosäuren gegen schmelzendes Kalihydrat. *Paraphenolsulfos. Kali* reagirt damit erst oberhalb 320° und zwar wesentlich in der von Lincke (1) beschriebenen Weise. *Phenolmetasulfos. Kali* giebt bei 250° mit Kalihydrat Resorcin (70 bis 80 Proc. der theoretischen Menge). *Orthophenolsulfos. Kali* reagirt bei 250° noch nicht; erst oberhalb 310° bilden sich merkliche Mengen von schwefliger Säure und in diesem Stadium enthält die Schmelze Brenzcatechin in nicht erheblicher Menge, aber kein Resorcin. Auch die *Parabenzoldisulfosäure* geht bei kürzerem Schmelzen mit Kali zuerst wesentlich in Metaphenolsulfosäure über und so erklärt sich die Bildung von Resorcin aus derselben bei fortgesetztem Schmelzen. — J. Post (2) bemerkt, dafs Er die Metaphenolsulfosäure ebenfalls und zwar aus der entsprechenden Diazobenzolsulfosäure dargestellt habe (3).

J. Piccard und A. Humbert (4) erkannten in dem krystallinischen Körper, welcher sich aus einer Lösung von Resorcin in warmer Schwefelsäure alsbald ausscheidet (5), eine *Resorcindisulfosäure.* Zur Darstellung derselben trägt man

(1) Jahresber. f. 1873, 665. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1121. — (3) Schon Limpricht und Berndsen (Jahresber. f. 1875, 686) haben die Säure auf dieselbe Art erhalten, wenngleich nicht als solche erkannt. S. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1479. — (5) Malin, Jahresber. f. 1864, 633.

1 Thl. zerriebenes Resorcin nach und nach in 10 Thl. concentrirter, auf 150 bis 160° erwärmter Schwefelsäure, löst dann die sich ausscheidenden Krystalle durch weiteres Erwärmen auf 190 bis 200° wieder auf (was bei Anwendung von reinem Resorcin ohne Schwefligsäureentwickelung und fast ohne Färbung geschehen kann) und läfst erkalten. Nach dem Erkalten ist das Gefäfs zur Hälfte mit gröfseren Krystallen der Disulfosäure angefüllt, welche man auf einem Saugfilter sammelt und mit concentrirter Schwefelsäure auswäscht. Sie sind farblos, in Wasser und Alkohol leicht löslich, an der Luft zerfliefslich und färben sich mit Eisenchlorid rubinroth. Zur Darstellung der Salze kocht man die Säure mit Kreide oder Kalkmilch (nicht mit Baryt, da das Barytsalz unlöslich ist); im ersteren Falle erhält man ein gut krystallisirendes neutrales *Calciumsalz* (1), dessen Lösung erst durch eine gewisse Menge kohlens. Alkalien gefällt wird, im zweiten ein basisches Salz, welches, wie das Kaliumsalz, zu löslich ist, um gut zu krystallisiren. Versetzt man die heifse verdünnte Lösung eines der vorigen Salze (neutralen oder basischen? *S.*) mit Chlorbaryum, so fällt das *Baryumsalz* $C_6H_2(O_2Ba)(SO_3)_2Ba + 5 H_2O$ als weifser krystallinischer Niederschlag, welcher bei 200° noch nicht wasserfrei ist. Seine Bildung ist analog der des basischen phenoldisulfos. Baryts von Städeler (2) aus phenoldisulfos. und kohlens. Baryt.

Um die Sulfogruppe in *Parachlorbenzoësäure* einzuführen, setzt man nach Th. Cöllen (3) dieselbe (4), bei 100° getrocknet und fein zerrieben, den Dämpfen von wasserfreier Schwefelsäure bis zur vollkommenen Verflüssigung aus, oder übergiefst sie mit rauchender, 90 Proc. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure und führt die Reaction nach eintägigem Stehen durch gelindes Erwärmen zu Ende. Nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt erhält man zwei Salze. Das eine, die Haupt-

(1) Formel und Analyse dieses Salzes ist nicht angegeben. — (2) Jahresber. f. 1867, 640, 641. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 758. — (4) Die Parachlorbenzoësäure war nach O. Emmerling (Jahresber. f. 1875, 557) dargestellt.

menge bildende, krystallisirt in schönen Tafeln und ist in Wasser schwer löslich; das andere krystallisirt aus der stark concentrirten Mutterlauge in feinen Nadeln. Nur die Säure des ersteren wurde genauer untersucht. Diese *Sulfoparachlorbenzoësäure* scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farblosen, mitunter 2 bis 3 cm langen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser aus; concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten vollständig zu einer strahligen Krystallmasse. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether weniger löslich. Beim Erhitzen liefert sie ein Sublimat von Parachlorbenzoësäure. Das *saure Kaliumsalz* bildet feine Nadeln, das *neutrale Kaliumsalz*, schwerer als jenes löslich, quarzähnliche Krystalle. Das oben schon erwähnte *Baryumsalz* enthält 3 Mol. Wasser. Das *Bleisalz* krystallisirt in rhombischen Tafeln mit 4 Mol. Wasser; die heiße wässerige Lösung scheidet leicht ein basisches Salz ab. Das *Kupfersalz* stellt schöne lange blaue, an der Luft schnell verwitternde Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser dar. Th. Cöllen und C. Boettinger (1) beschrieben einige weitere Salze der Sulfoparachlorbenzoësäure und ihr Verhalten gegen mehrere Agentien. Das *saure Natriumsalz* krystallisirt in feinen, büschelförmig vereinigten, leicht löslichen Nadeln mit 2 Mol. Wasser. Das *Magnesiumsalz* bildet büschelförmig verästelte Nadeln mit 6 Mol. Krystallwasser; bei 150° entwässert ist es sehr hygroskopisch. Das *Zinksalz* ist sehr leicht löslich. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisirt es in langen glänzenden, das ganze Gefäfs durchziehenden Nadeln, welche 4 Mol. Wasser enthalten. Das *neutrale Silbersalz* bildet glänzende zugespitzte Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 120° entweicht. Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Die Sulfoparachlorbenzoësäure gab beim Schmelzen mit Kalihydrat *keine* Dioxybenzoësäure, beim Schmelzen mit ameisens. Natron Benzoësäure, Iso- und Terephtalsäure. Durch Natriumamalgam entstanden mercaptanartige Körper, die nicht getrennt werden konnten.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1247.

Durch Verreiben des Kali- oder Natronsalzes mit Phosphorchlorid erhält man ein *Monochlorid* $C_6H_3Cl{}^{SO_2}_{CO}OH, Cl$, welches aus Aether in langen Nadeln von homogenem Aussehen krystallisirt, sich aber durch sein Verhalten beim Schmelzen, welches innerhalb 125 und 150° erfolgt, als ein Gemisch (wahrscheinlich isomerer Chloride) erweist. Dasselbe gilt von dem aus dem Chlorid durch Einwirkung von Alkohol dargestellten *Aethyläther* $C_6H_3Cl{}^{SO_2}_{CO}OH, OC_2H_5$, welcher lange, bei 120 bis 150° schmelzende Nadeln bildet und von dem durch alkoholisches Ammoniak erhaltenen *Amidammoniumsalz* $C_6H_3Cl{}^{SO_2}_{CO}ONH_4, NH_2$, langen haarfeinen, innerhalb 210 und 245° schmelzenden Nadeln.

C. Boettinger (1) machte weitere Mittheilung über die *Sulfobrombenzoësäure*, durch welche frühere Angaben (2) berichtigt werden. *Sulfoparabrombenzoësäure* giebt beim Schmelzen mit ameisens. Natron als directe Producte Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure. Ueber den Verlauf des Schmelzens macht Boettinger nähere Angaben, die sich auszüglich nicht wiedergeben lassen. *Sulfometabrombenzoësäure* liefert beim Erhitzen mit ameisens. Natron nicht Trimesinsäure, sondern fast nur Benzoësäure. Die *Dioxybenzoësäure*, welche aus beiden Sulfosäuren durch Kalihydrat entsteht, scheint beim Erhitzen etwas Brenzcatechin zu geben. Boettinger versuchte, aus Resorcin durch Natrium oder Natronhydrat und Kohlensäure eine Dioxybenzoësäure darzustellen, jedoch ohne sicheren Erfolg. Die eine der beim Behandeln der Parabrombenzoësäure mit Schwefelsäure entstehenden Säuren, deren Barytsalz leicht löslich ist, scheint beim Schmelzen mit Kalihydrat eine neue Dioxybenzoësäure zu liefern, welche Eisenchlorid dunkel blauviolett färbt und aus ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser nicht gefällt wird (sie ist in Wasser leicht löslich).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 177. — (2) Jahresber. f. 1874, 714; f. 1875, 646.

Boettinger(1) untersuchte ferner das Verhalten der *Sulfopara-brombenzoësäure* (welcher?) gegen Phosphorchlorid. Hierbei entsteht nicht, wie Er (2) anfangs glaubte, ein bei 155° unter Zersetzung schmelzendes Chlorid, sondern ein Gemisch zweier isomerer *Monochloride* $C_7H_4BrSO_4Cl$, von denen das eine (α) bei 176° schmelzende sich in der Kälte bildet, während sich ihm bei höherer Temperatur das andere (β) zugesellt, welches bei etwa 108° schmilzt und noch nicht ganz rein erhalten wurde. Ein *Dichlorid* $C_6H_3Br(SO_2Cl)(COCl)$ konnte nicht erhalten werden. Beide Monochloride reagiren sauer, ebenso die durch Einwirkung von Alkohol daraus entstehenden *Aethyläther*, von denen α-Aether bei etwa 165° schmilzt, der β-Aether bei 90 bis 90·5°. Der letztere krystallisirt in Blättchen und sublimirt unzersetzt; er löst sich in verdünnter Natronlauge und Ammoniak und wird durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Ammoniak geben beide Chloride *Amidammoniumsalze*. Das α-Amidammoniumsalz schmilzt bei 203° und giebt mit Salzsäure eine Fällung der *α-Amidsäure*, welche bei 252 bis 254° schmilzt und aus der verdünnten wässerigen Lösung in langen Nadeln krystallisirt. Das *β-Amidammoniumsalz* schmilzt bei 125 bis 126° und krystallisirt aus der lauwarmen wässerigen Lösung in haarfeinen langen Nadeln, aus Alkohol in derben Nadeln. Die *β-Amidsäure* bildet kleine, zu Drusen gehäufte Nädelchen und schmilzt bei 229 bis 230°. Um Aufschluſs über die nähere Constitution der beiden Chloride zu gewinnen, unterwarf Boettinger (3) dieselben (und zwar stets das Gemenge beider) in alkoholischer Lösung der Einwirkung des Zinkstaubs. Die reducirende Wirkung desselben erstreckt sich zunächst auf die chlorhaltige Seitenkette, viel langsamer auf das im Kerne befindliche Brom. Trägt man Zinkstaub in kleinen Antheilen zu dem sich in Alkohol eben lösenden Gemenge der Chloride, erwärmt nach einiger Zeit am Rückfluſskühler, aber nur so lange, bis der zu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1251. — (2) Daselbst, 802. — (3) Daselbst, 803 und 1782.

entstandene graue Brei sich zum Theil gelöst hat (was schnell erfolgt) und filtrirt, so enthält die alkoholische Lösung neben Chlorzink die Zinksalze der *Sulfibrombenzoësäure* und *Brombenzaldehydosulfinsäure*. Kocht man dagegen längere Zeit am Rückflufskühler, so geht die Reduction weiter und es bilden sich die in Alkohol und Wasser unlöslichen Zinksalze der *Hydrosulfobrombenzoësäure* und des *Hydrosulfobrombenzaldehyds*, welche dem Zinkstaube beigemengt bleiben. Die *Sulfiparabrombenzoësäure* wird durch Zersetzen ihres Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. Sie krystallisirt aus salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Wasser in halbzölligen, ziemlich dicken, aufserordentlich spröden, wasserfreien Nadeln. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heifsem leichter löslich. Die Säure schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 238 und 248° unter Zersetzung. Sie ist zweibasisch. Das *neutrale Baryumsalz* $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{CO_2}Ba$ ist in warmem und kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung in kleinen wasserfreien Nadeln. Versetzt man seine verdünnte heifse Lösung mit wenig Salzsäure, so scheidet sich nach einiger Zeit das *saure Baryumsalz* $[C_6H_3Br(COOH)SO_2]_2Ba + 2 H_2O$ in langen, um ein gemeinsames Centrum gruppirten Nadeln aus. Das *neutrale Calciumsalz* ist so leicht löslich, dafs es nicht in zur Analyse geeignetem Zustande gewonnen werden kann; das *saure Calciumsalz* $[C_6H_3Br(COOH)SO_2]_2Ca + 8 H_2O$ wird wie das Baryumsalz dargestellt und bildet lange Nadeln. Boettinger schliefst aus der Bildung der Sulfibrombenzoësäure, dafs das bei 176° schmelzende Chlorid die Formel $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2Cl}{COOH}$ besitze (1). *Brombenzaldehydosulfinsäure* $C_6H_3Br\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2H}{COH}$ entsteht neben der vorigen in sehr untergeordneter Menge und wird am leichtesten aus der heifsen Lösung des Natronsalzes durch Zu-

(1) Diese Schlufsfolgerung ist mit Boettinger's Angabe, dafs Er stets Gemische der Chloride reducirte, schwer in Einklang zu bringen.

satz von Salzsäure rein erhalten. Sie bildet farblose, sehr lange breite Spiefse, welche bei 131° schmelzen. Nur die nicht ganz reine Säure schmilzt in siedendem Wasser. Mit Wasserdämpfen scheint sie etwas flüchtig zu sein. Von einer warmen concentrirten Lösung von saurem schwefligs. Natron wird sie leicht aufgenommen; beim Erkalten scheiden sich lange Nadeln eines bei 78° schmelzenden Doppelsalzes aus. Das *Barytsalz* $\left(C_6H_3Br{SO_2 \atop COH}\right)_2Ba + 5\,H_2O$ bildet grofse durchsichtige, prismatische Krystalle, welche an der Luft sehr schnell matt und undurchsichtig werden, ohne jedoch Wasser zu verlieren. Nach etwa $^3/_4$ Stunden sind sie zu einem krystallinischen Pulver zerfallen. Dieselbe Erscheinung läfst sich momentan hervorrufen, wenn man einen Krystall quer zu seiner Längsrichtung leise ritzt. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich. Die Bildung der Brombenzaldehydosulfinsäure läfst sich nach Boettinger's Ansicht nicht wohl anders als aus dem Chlorid $C_6H_3Br{SO_2Cl \atop COCl}$ erklären, wenngleich dasselbe nicht aufgefunden werden konnte. — *Hydrosulfobrombenzoësäure* und der entsprechende Aldehyd werden aus dem Zinkstaub, welcher ihre unlöslichen Zinksalze enthält, durch Auflösen in Salzsäure und Aufnahme in Aether gewonnen (1). Ihre Trennung und Reinigung ist durch ihre Veränderlichkeit sehr erschwert. Auf Zusatz von Chlorbaryum zu der verdünnten ammoniakalischen Lösung der Säuren fällt ein fast unlöslicher Niederschlag, während ein anderes Barytsalz in Lösung bleibt. Durch Ansäuren des Filtrats und Ausschütteln mit Aether gewinnt man die Hydrosulfobrombenzoësäure $C_6H_3Br{SH \atop COOH}$. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in siedendem Eisessig, fast nicht in Wasser. Sie schmilzt bei 229 bis 230° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche

(1) Das Gemenge dieser beiden Körper bildete die in der ersten Mittheilung (Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 808) beschriebene, bei 206 bis 208° schmelzende Säure.

bei wenig niederer Temperatur zu einer gelblichen Masse erstarrt. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure sowie die Lösung ihres *Baryumsalzes*, welches nach dem Trocknen der Formel $C_6H_3Br{}^{S}_{COO}Ba$ entspricht, geben mit Quecksilberchlorid einen unlöslichen Niederschlag. Das oben erwähnte schwer lösliche Barytsalz giebt bei der Zersetzung mit Salzsäure *Hydrosulfobrombenzaldehyd* $C_6H_3Br{}^{SH}_{COH}$. Diese Verbindung ist in Wasser fast unlöslich, aus Eisessig krystallisirt sie in harten Krusten, erleidet jedoch bei wiederholtem Umkrystallisiren eine partielle Umwandlung in einen in Eisessig und auch in Aether unlöslichen Körper. Sie löst sich in saurem schwefligs. Natron. Beim Erhitzen zersetzt sie sich bei 240°. Das *Baryumsalz* $\left(C_6H_3Br{}^{S}_{COH}\right)_2Ba + 2\,H_2O$ (bei 100°) scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung wieder in unkrystallinischen Flocken oder Krusten aus. Es verliert das Krystallwasser zwischen 110 und 150°. Das bei 120° getrocknete *Calciumsalz* entspricht der Formel $\left(C_6H_3Br{}^{S}_{COH}\right)_2Ca$. Die neutralisirten Lösungen der Säure geben mit Quecksilberchlorid einen in Wasser vollkommen unlöslichen Niederschlag.

E. Gefsner (1) hat die bisher nur wenig bekannte *Naphtalinsulfinsäure* (naphtalinschweflige Säure (2)) eingehender untersucht und zwar beide isomere Verbindungen, welche durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von *α*- und *β*-Naphtalinsulfochlorid entstehen. Die Reaction beginnt beim *β*-Chlorid schon in der Kälte, beim *α*-Chlorid erst in der Kochhitze und ist vollendet, wenn die ätherische Lösung beim Verdunsten einer Probe keinen Rückstand mehr läfst (bei Anwendung von 20 bis 25 g Chlorid in etwa 10 bis 12 Stunden). Man destillirt dann den Aether ab und isolirt aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1500. — (2) Otto, Jahresber. f. 1867, 718.

dem Rückstande, welcher wesentlich aus naphtalinsulfins. Natron und Chlornatrium besteht, die Sulfinsäure durch Salzsäure (die β-Säure nach vorgängiger Trennung der genannten Natriumsalze durch Alkohol). — Die *α-Naphtalinsulfinsäure* $C_{10}H_7SO_2H$ stellt nach der Reinigung durch wiederholte Darstellung des Baryumsalzes und Zersetzung desselben durch Schwefelsäure (resp. des Bleisalzes und Zersetzung mit Schwefelwasserstoff) schöne, weifse, glänzende Schüppchen dar, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen und sich nur schwer in salzsäurehaltigem, weit leichter in reinem Wasser, mäfsig in Alkohol und spärlich in Aether lösen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° zerfällt sie in Naphtalin und schweflige Säure. Die wässerige Lösung absorbirt Brom. Die Salze der α-Säure sind meistens in Wasser und Alkohol leicht löslich. *α-Kaliumsalz* $C_{10}H_7SO_2K + \frac{1}{2}H_2O$. Weifse, seideglänzende Schüppchen, die aus concentrirter wässeriger Lösung strahlig gruppirt anschiefsen. *α-Baryumsalz* $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine seidenglänzende Nadeln, löslich in 201 Thl. Wasser von 14° und in 50 Thl. siedendem. *α-Bleisalz* $(C_{10}H_7SO_2)_2Pb + H_2O$. Krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in langen, verzweigten, seideglänzenden Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 200° verlieren. *Silbersalz* $C_{10}H_7SO_2Ag$. Weifse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Schüppchen. Verändert sich bei 200° noch nicht. — Die *β-Naphtalinsulfinsäure* bildet ein weifses, mikrokrystallinisches, fast glanzloses Pulver, das von Wasser, Alkohol und Aether nicht gerade schwer, von verdünnter Salzsäure kaum gelöst wird. Sie schmilzt bei 105° und erstarrt wieder bei 84 bis 86°. Sie wird von verdünnter Salzsäure schon bei 150° in Naphtalin und schweflige Säure zersetzt. *β-Kaliumsalz* $C_{10}H_7SO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. Weifse, schwach glänzende Schüppchen, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich. *β-Baryumsalz* $(C_{10}H_7SO_2)_2Ba$. Weifse, schwach seideglänzende Nadeln, in 21·5 Thl. Wasser von 15° und in 16 Thl. siedendem Wasser löslich. *β-Calciumsalz* $(C_{10}H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O$. Weifses, glanzloses, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. *β-Magnesiumsalz* $(C_{10}H_7SO_2)_2Mg + 6H_2O$. Fettglän-

sende Schüppchen, die sich in Alkohol leichter als in Wasser lösen. Die wässerige Lösung der β-Säure absorbirt Bromdampf unter Abscheidung eines weifsen Pulvers von *Brom-β-Naphtalinsulfinsäure*; das *Baryumsalz* derselben, nach dem Trocknen $(C_{10}H_6BrSO_2)_2Ba$, ist ein weifses, körniges, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliches Pulver. — Behandelt man Bromnaphtalinsulfosäure mit Phosphorchlorid, so entsteht nicht, wie Otto (a. a. O.) annimmt, Bromnaphtalinsulfochlorid $C_{10}H_6BrSO_2Cl$, sondern durch eine Umlagerung der Halogenatome *Chlornaphtalinsulfobromid* $C_{10}H_6ClSO_2Br$. Dasselbe bildet anfangs die von Otto beschriebene terpentinartige Masse, wird aber nach dem Kochen der ätherischen Lösung mit Thierkohle in weifsen, bei 115 bis 116° schmelzenden Nadeln erhalten. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ätherische Lösung entsteht daraus *Chlornaphtalinsulfinsäure* $C_{10}H_6Cl.SO_2H$, welche aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirt. Die wässerige Lösung derselben giebt mit Chlorbaryum zuerst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit einen pulverigen Niederschlag des *Baryumsalzes*, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in lebhaft glänzenden Schuppen von der Formel $(C_{10}H_6ClSO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2} H_2O$ erhalten wird. In Alkohol ist dasselbe fast unlöslich. Die alkoholischen Mutterlaugen der Chlornaphtalinsulfinsäure enthalten geringe Mengen von α-Naphtalinsulfinsäure. — Die Chloride der isomeren Naphtalindisulfosäuren (1) werden, in Benzol gelöst, von Natriumamalgam selbst bei 150° nicht angegriffen; bei noch höherer Temperatur erfolgt langsam zunehmende Verkohlung.

R. Ebert und V. Merz (2) haben die Untersuchung von Baltzer und Merz (3) über *Naphtalindisulfosäuren* wieder aufgenommen und Ihre Vermuthung, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin in höherer Temperatur zwei Disulfosäuren entstehen, bestätigt gefunden. Sie bezeichnen die-

(1) Ebert und Merz, im folgenden Artikel. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 592. — (3) Jahresber. f. 1869, 488.

selben als α- und β-Säure; die Derivate der α-Säure unterscheiden sich (ähnlich wie bei den Monosulfosäuren) durch niedrigere Schmelzpunkte und gröfsere Löslichkeit von denen der β-Säure. Erhitzt man 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thl. Schwefelsäure etwa 24 Stunden auf 180°, so enthält das Product fast nur β-Säure; diefs erklärt sich dadurch, dafs die α-Säure (wie ein directer Versuch mit deren Baryumsalz ergab) beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 180° in β-Säure übergeht (1). Die α-Säure läfst sich dagegen nur in Begleitung von β-Säure erhalten und zwar von beiden etwa gleiche Mengen, wenn 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thl. Schwefelsäure 4 Stunden lang auf 160° erhitzt wird. Die Trennung beider Säuren (2) beruht auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Calciumsalze : das der β-Säure ist schwerer löslich, in siedendem Wasser nicht mehr als in kaltem und vor Allem sehr zäh d. h. sehr langsam löslich. Man sättigt daher das Reactionsproduct mit Kalk, filtrirt vom Gyps, dampft das Filtrat zur Trockne, nachdem man während des Concentrirens sich ausscheidendes β-Salz herausgezogen hat, und trägt den Rückstand in kochendes Wasser ein. Hierbei löst sich alles α-Salz, aber nur sehr wenig β-Salz. Man filtrirt kochend ab und gewinnt durch Erkalten des Filtrats fast reines α-Salz, das durch Umkrystallisiren zu reinigen ist; auf dem Filter bleibt β-Salz. Einen weiteren Antheil des letzteren gewinnt man durch sehr anhaltendes Auskochen des im Anfange des Verfahrens niedergeschlagenen Gypses mit vielem Wasser. Die freien *Naphtalindisulfosäuren* werden aus ihren Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff, am besten jedoch aus den Chloriden (siehe unten) durch Erhitzen mit Wasser auf 150 bis 160° erhalten. Wendet man zur Zersetzung des α-Chlorids nur sein gleiches Gewicht Wasser an, so krystallisirt die Säure schon in der Versuchsröhre in zolllangen, blendend weifsen Nadeln; zur vollständigen Zersetzung des β-Chlorids ist mehr Wasser erforderlich

(1) Bekanntlich verhält sich die α-Monosulfosäure ganz ebenso (Merz und Weith, Jahresber. f. 1870, 752). — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1875, 647.

und die Säure bleibt dann gelöst. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum oder Exsiccator erhält man die α-Säure in atlasglänzenden zugespitzten Nadeln, die *β-Säure* in kleinen glänzenden, oft nadelartig verschmälerten Blättchen. Beide sind in Wasser äufserst löslich und zerfliefslich, am schnellsten die α-Säure. Die Lösungen der Säuren in heifser Salzsäure erstarren beim Erkalten zu einem Brei von Nadeln. Die Naphtalindisulfosäuren bilden nur *neutrale* Salze. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser vollständig meistens erst oberhalb 200° und zersetzen sich auch bei längerem Erhitzen auf 300° und darüber nicht. Die α-Salze krystallisiren (1) leichter und mit höherem Wassergehalt als die β-Salze, sie lösen sich leichter und schneller (auch in Weingeist), als letztere. Die von Berzelius beschriebene Säure war wahrscheinlich die β-Säure. — *α-Kaliumsalz* $C_{10}H_6(SO_3K)_2$ + 2 H_2O. Farblose durchsichtige Nadeln. Löst sich in 1·4 Thl. Wasser von 18°. *β-Kaliumsalz* $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Weifse, büschelig gruppirte Nadeln. Löst sich in 19·2 Thl. Wasser von 18°. *α-Natriumsalz* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$ + 6 H_2O. Silberglänzende grofse Nadeln, welche die Hälfte des Krystallwassers über Schwefelsäure verlieren. Löslich in 2·2 Thl. Wasser von 18°. *β-Natriumsalz* $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$ + H_2O. Aus gut ausgebildeten mikroskopischen Priemen zusammengesetzte Warzen. Löslich in 8·4 Thl. Wasser von 19°. *α-Calciumsalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Ca$ + 6 H_2O, oder bei raschem Erkalten der heifs gesättigten Lösung mit 3 H_2O. Das erstere verliert an der Luft 2 Mol. Wasser. Aus wässerigem Weingeist krystallisirt es in farblosen, glänzenden Nadeln. Löslich in 6·2 Thl. Wasser von 18°. *β-Calciumsalz*. $C_{10}H_6(SO_3)_2Ca$. Krystallisirt schwierig und wird meistens in Form von krystallinischen Niederschlägen oder Häutchen erhalten. Es löst sich bei längerer Berührung mit Wasser in 16·2 Thl. von 18°. Im Uebrigen sind

(1) Besonders beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen oder alkoholischen Lösungen. Werden Lösungen der α- oder β-Disulfonaphtalate eingedampft oder freiwillig verdunstet, so scheiden sich die Salze körnig oder warzig aus.

seine Löslichkeitsverhältnisse bereits oben angegeben. *α-Baryumsalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Ba + 2H_2O$. Lange breite, dem α-Calciumsalz sehr ähnliche Nadeln. Löslich in 82·2 Thl. Wasser von 19° (1). *β-Baryumsalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Ba + H_2O$. Bezüglich der Form ähnelt es dem β-Calciumsalz; auch ist es eben so zäh löslich, dagegen in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. *α-Bleisalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Pb + 2H_2O$. Krystallisirt von allen untersuchten Salzen am schönsten, in oft 6 bis 8 mm langen Nadeln. Es ist in Wasser leicht löslich. *β-Bleisalz* $C_{10}H_6(SO_3)_2Pb + H_2O$. Gleicht dem β-Baryumsalz. Die *Zink-* und *Kupfersalze* sind leicht löslich und krystallisiren aus den wässerigen Lösungen in warzig-körnigen Bildungen, auf Zugabe von Weingeist in farblosen resp. blafsblauen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Die *Chloride* $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$ werden aus den scharf getrockneten Kalisalzen mit Phosphorchlorid bereitet, von Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren befreit, dann mit Wasser gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Bei stärkerem Erhitzen verkohlen sie unter Entwickelung von schwefliger Säure. Das *α-Chlorid* schmilzt bei 157 bis 158°. Es löst sich bei 14° in 7·5 Thl. Benzol und krystallisirt aus der heifsen Lösung in schönen, farblosen, vier- oder sechsseitigen Platten, welche an der Luft gewöhnlich trübe und undurchsichtig werden, ohne sich sonst zu verändern. Aus Aether, worin es mäfsig löslich ist, krystallisirt es in scharfen Nadeln oder linealartigen Blättchen, weniger deutlich aus Eisessig, in dem es sehr leicht löslich ist. Die aus den letzteren Medien erhaltenen Krystalle verändern sich an der Luft nicht. Das *β-Chlorid* schmilzt bei 226°. Aus den heifs gesättigten Lösungen krystallisirt es in kleinen, höchstens 3 bis 5 mm langen Büscheln von Nadeln, aus langsam verdunstendem Toluol in grofsen dünnen Platten. Es löst sich erst in 220·7 Thl. Benzol von 14°, fast nicht in Aether und kaltem Eisessig. Beim Erhitzen der Chloride mit Wasser auf

(1) Sämmtliche vorstehende Löslichkeitsbestimmungen beziehen sich auf die wasserfreien Salze.

160° entstehen die Sulfosäuren, bei 200° dagegen Naphtalin und Schwefelsäure durch weitere Zersetzung der Sulfosäuren



$$C_{10}H_6(SO_3H)_2 + 2\,H_2O = C_{10}H_8 + 2\,H_2SO_4.$$

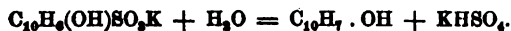
Durch Ammoniak entstehen die *Naphtalindisulfamide* :



$$C_{10}H_6(SO_2NH_2)_2$$

Das *α-Amid* schmilzt bei 242 bis 243°. Es löst sich ziemlich leicht in heißem, besonders ammoniakhaltigem Wasser und in Weingeist und krystallisirt in feinen, nach dem Trocknen silberglänzenden Nadeln. Das *β-Amid* schmilzt noch nicht bei 305°. Es ist in heißem ammoniakhaltigem Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol fast unlöslich und krystallisirt am besten aus siedendem Amylalkohol. — Durch Destillation ihrer Alkalisalze mit Cyankalium werden die Naphtalindisulfosäuren in die S. 411 beschriebenen Dicyanide, diese durch Salzsäure in zwei isomere Naphtalindicarbonsäuren übergeführt (s. S. 612). Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die α-Disulfosäure das auf S. 457 beschriebene α-Dioxynaphtalin, die β-Säure dagegen die im nächstfolgenden Artikel besprochene β-Naphtolsulfosäure.

R. Ebert und V. Merz (1) erhielten, wie oben erwähnt wurde, durch Schmelzen von β-Naphtalindisulfosäure mit Kalihydrat nicht ein entsprechendes Dioxynaphtalin, sondern eine *Naphtolsulfosäure*, welche sich durch Schmelzpunkt (122°) und sonstige Eigenschaften als identisch mit der β-Naphtolsulfosäure von Schäffer (2) erwies. Aus der Lösung der Schmelze in heißer verdünnter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten nicht die freie Säure, sondern das *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(OH)SO_3K$ mit wechselndem Wassergehalt in breiten langen farblosen Nadeln oder silberglänzenden Blättern. Es wird durch Salzsäure erst bei 200 bis 210° zersetzt und zwar im Sinne der Gleichung :



$$C_{10}H_6(OH)SO_3K + H_2O = C_{10}H_7\,.\,OH + KHSO_4.$$

Die freie Säure wurde aus dem basischen Bleisalz dargestellt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 611. — (2) Jahresber. f. 1869, 489.

P. T. Clève (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Unter-suchungen über *Naphtalinsulfosäuren* jetzt die Einwirkung von Salpetersäure auf β-Naphtalinsulfosäure genauer studirt. Dampft man das Bleisalz dieser Säure mit Salpetersäure auf dem Was-serbade ein, trennt von ausgeschiedenem Bleinitrat und neutra-lisirt die Mutterlauge mit Baryt, so fällt das Barytsalz der *β-Nitronaphtalinsulfosäure* aus, gemischt mit dem einer zweiten isomeren (δ-) Säure; das letztere, welches man dem Nieder-schlage durch kochendes Wasser entziehen kann, wurde noch nicht genauer untersucht. Die β-Nitronaphtalinsulfosäure ist sehr löslich und krystallisirt in strahligen gelben Nadeln. Sie löst sich auch in Alkohol. Ihr Geschmack ist bitter. Die Salze sind von gelber Farbe, krystallisiren oft sehr gut und sind alle mehr oder weniger löslich. *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3K$. Dünne, glänzende Tafeln, in kaltem Wasser ziemlich wenig löslich. *Ammoniumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3NH_4$; ähnelt dem vorigen. *Natriumsalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Na + 3\,H_2O$. Gelbe, aus Schup-pen zusammengesetzte, ziemlich lösliche Krusten. Verliert sein Krystallwasser schon über Schwefelsäure. *Silbersalz* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag$. Kleine, rundliche, wenig lösliche Massen. *Calciumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ca + H_2O$. Ziemlich lösliche Schuppen, welche das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100° verlieren. *Baryumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + H_2O$. Gelbe dünne Schuppen, bei 22° in 782 Thl. Wasser und auch in siedendem wenig löslich. *Bleisalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Pb + 3\,H_2O$. Kleine, rundliche, wenig lösliche Körner. Ueber Schwefelsäure verliert es 2 Mol. Wasser. *Magnesiumsalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mg + 7\,H_2O$. Tafeln, die sich in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem wenig lösen. Es verliert über Schwefelsäure kein Wasser, bei 100° $5^1/_2$ Mol. *Zinksalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Zn + 6\,H_2O$. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in kochendem leicht löslich. Es verliert über Schwefelsäure kein Krystallwasser, bei 100° 4 Mol. *Mangansalz*

(1) Bull. soc. chim. [2] 26, 444. — (2) Jahresber. f. 1875, 648.

$[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Mn + 6H_2O$. Nadeln, welche bei 100° 4 Mol. Wasser verlieren. *Kupfersalz* $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Cu + 6H_2O$. Grüne Nadeln, die erst bei 100° 4 Mol. Wasser verlieren. Der *Aethyläther* $C_{10}H_6(NO_2)SO_3C_2H_5$, aus dem Silbersalz durch Aethyljodid dargestellt, bildet flache gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 114°. Das *Chlorid* $C_{10}H_6(NO_2)SO_2Cl$ krystallisirt aus Benzol in glänzenden, gut ausgebildeten Prismen und schmilzt bei 125·5°. Das *Amid* $C_{10}H_6(NO_2)SO_2NH_2$ ist ein gelblichweifses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Es schmilzt bei 180° und ist in kochendem Wasser sehr wenig, in kochendem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man das Chlorid stark mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und giefst das Product in Wasser, so fällt ein Oel, welches bald erstarrt. Durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol erhält man bei 48° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung eines *Dichlornaphtalins* $C_{10}H_6Cl_2$. — *β-Amidonaphtalinsulfosäure* wird wie α-Säure (1) dargestellt und gereinigt. Sie krystallisirt entweder wasserfrei in dünnen rhombischen Tafeln oder mit $2H_2O$ in dünnen biegsamen Nadeln. An der Luft färbt sie sich violettroth, namentlich in feuchtem Zustande. Sie ist in kaltem Wasser wenig, mehr in siedendem löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich ohne zu schmelzen; von Salzsäure wird sie selbst bei 200° nicht verändert. Die β-Amidonaphtalinsulfosäure zersetzt die Carbonate und bildet lösliche häufig gut krystallisirte Salze von gelber Farbe. Ihre Lösungen färben sich an der Luft. *Kaliumsalz* $C_{10}H_6(NH_2)SO_3K + H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche Nadeln, die an trockener Luft das Krystallwasser verlieren. Das *Ammoniumsalz* ist sehr löslich; die Lösungen färben sich an der Luft stark. *Natriumsalz* $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$. Gut entwickelte, dünne, rhombische Tafeln, die sich sehr leicht lösen und über Schwefelsäure wasserfrei werden. *Calciumsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ca + 7H_2O$. Glänzende Rhomboëder, die ihr Krystallwasser an der Luft ver-

(1) Clève, a. a. O.

lieren. *Barymsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Ba + H_2O$. Flache, ziemlich wenig lösliche Nadeln. *Magnesiumsalz* $[C_{10}H_6(NH_2)SO_3]_2Mg + 10\,H_2O$. Glänzende Rhomboëder von topasgelber Farbe, die über Schwefelsäure $6\,H_2O$ und bei 100° alles Krystallwasser verlieren.

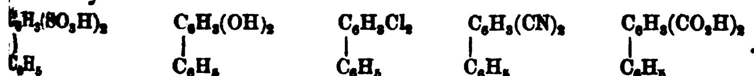
P. T. Clève (1) constatirte die Identität der *Naphtylaminsulfosäure* (2) mit der Naphthionsäure von Piria. Das Natronsalz enthält $4\,H_2O$, von denen es $3^1/_2$ Mol. leicht verliert. Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht die *Diazonaphthionsäure* $C_{10}H_6{\overset{N=N}{\underset{SO_3}{\diagup}}}$, ein gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver, welches durch Hitze und heftigen Stofs detonirt (3). Erhitzt man dieselbe mit Salzsäure, so resultirt eine stark gefärbte Lösung von *Chlornaphtalinsulfosäure*, deren Kalisalz mit Phosphorchlorid das *Chlorid* $C_{10}H_6ClSO_2Cl$ liefert. Durch Erhitzen des letzteren mit überschüssigem Phosphorchlorid wird das von Faust und Saame (4) beschriebene *β-Dichlornaphtalin* erhalten, das aus Alkohol in farblosen, bei 67·5° schmelzenden Nadeln und Prismen krystallisirt.

Die S. 412 angeführte Abhandlung von Stenhouse und Groves über *Naphtalinsulfone* ist auch anderweitig (5) aufgenommen.

Zur Ermittelung der Constitution der aus *Diphenyldisulfosäure* erhaltenen *Diphenyldicarbonsäure* (6) schmolz O. Döbner (7) das Kalisalz der ersteren mit dem dreifachen Gewicht Kalihydrat. Da die Reaction nur schwierig vor sich geht, so empfiehlt es sich, das durch Säure gefällte Product nochmals mit Kali zu schmelzen. Das reine, auf diese Art erhaltene *Diphenol* ist von dem aus Benzidin entstehenden (8) verschieden. Es ist schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättern,

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 241. — (2) Schmidt und Schaal, Jahresber. f. 1874, 718. — (3) Durch Erhitzen einer mit salpetriger Säure gesättigten Mischung von Naphthionsäure und Wasser erhielt Clève einmal *Diazonaphtol* vom Schmelzpunkt 180°. — (4) Jahresber. f. 1871, 485; vgl. Atterberg, diesen Bericht S. 406. — (5) Chem. News **32**, 151. — (6) Jahresber. f. 1874, 664. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 129. — (8) Griefs, Jahresber. f. 1866, 461.

sublimirt in federfahnenartig verästelten Schuppen und schmilzt bei 269 bis 270°. Durch Oxydationsmittel wird es energisch angegriffen, durch Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine *Diphenoldisulfosäure*, deren *Kaliumsalz* $C_{12}H_6(OH)_2(SO_3K)_2$ in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen bildet. Durch Schmelzen desselben mit Kalihydrat konnten weitere Hydroxylgruppen nicht eingeführt werden. Beim Erhitzen des Diphenols mit 1 Mol. Phosphorchlorid destillirt *Dichlordiphenyl* $C_{12}H_8Cl_2$ als ein bald erstarrender weifser Körper über. Dasselbe bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig kleine drusenförmig gereinigte Nadeln, sublimirt lange glänzende Nadeln und schmilzt bei 179°. Es ist in Wasser unlöslich, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig liefert es *Dichlorbenzoësäure* (Schmelzpunkt 201°). Hieraus folgt, dafs die Diphenyldisulfosäure und alle ihre Derivate unsymmetrisch sind :



$C_6H_3(SO_3H)_2$ | C_6H_5 ; $C_6H_3(OH)_2$ | C_6H_5 ; $C_6H_3Cl_2$ | C_6H_5 ; $C_6H_3(CN)_2$ | C_6H_5 ; $C_6H_3(CO_2H)_2$ | C_6H_5 .

Amine der Fettreihe.

V. Meyer und M. Lecco (1) theilen ihre Untersuchungen über die *Constitution* der *Ammoniumverbindungen* ausführlicher mit (2). — Jodäthyl wirkt nach Ihnen auf *Tetramethylammoniumjodür* weder bei 100°, noch bei 150° ein; auch Jodmethyl und *Tetraäthylammoniumjodür* reagiren bei 150° und 170 bis 180°, bei Gegenwart von Wasser sowohl, wie von Alkohol, nicht aufeinander. — *Diäthyldimethylammoniumpikrat* :



$N(CH_3)_2(C_2H_5)_2OC_6H_2(NO_2)_3$

bildet feine rhombische Nadeln, die bei 285° schmelzen und sich in Wasser und Alkohol schwer lösen.

(1) Ann. Chem. 180, 173. — (2) Jahresber. f. 1875, 656.

Nach W. Lossen (1) kann man, trotz der Versuche v Meyer und Lecco (2), *Dimethyläthylamin-Aethyljodid* u *Diäthylmethylamin-Methyljodid* als einander metamere Kör betrachten, da von C. Klein angestellte krystallographis Messungen ergeben haben, dafs unter Umständen eine ga Anzahl von Methylgruppen durch Aethylgruppen ersetzt wer können, ohne dafs erhebliche Aenderung der Krystallform e tritt. Gemessen, resp. verglichen wurden die Chlorplatinate u Pikrate von *Tetramethyl-*, *Trimethyläthyl-*, *Dimethyldiäth Methyltriäthyl-* und *Tetraäthyl-Ammonium*. — Triäthylmeth ammoniumchlorid spaltet sich beim Destilliren nach Gleichungen :



$$N(C_2H_5)_3CH_3Cl = \begin{cases} N(C_2H_5)_2CH_3 + C_2H_5Cl \\ N(C_2H_5)_3 + CH_3Cl \end{cases}.$$

Das entsprechende Oxydhydrat zerfällt bei der Destillat nach dem Schema :



$$N(C_2H_5)_3CH_3OH = N(C_2H_5)_2CH_3 + C_2H_4 + H_2O.$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet diese Verbindung schon gewöhnlicher Temperatur. — In Bezug auf die Destillat von *Diäthyldimethylammoniumchlorid* bestätigt Lossen Resultate von Meyer und Lecco. — *Trimethyläthylammonium-chlorid* und *-hydrat* zersetzten sich bei der Destillation wie folgt:



$$N(CH_3)_3C_2H_5Cl = N(CH_3)_2C_2H_5 + CH_3Cl$$

und



$$N(CH_3)_3C_2H_5OH = N(CH_3)_3 + C_2H_4 + H_2O.$$

J. Tscherniak (3) studirte die Einwirkung des *Chlorkalks auf salzsaures Aethylamin*. Die Producte dieser Reaction variiren je nach der Menge des angewendeten Chlorkalks. Ist dieselbe nicht hinreichend zur Umwandlung von Aethylamin in Dichloräthylamin (z. B. 4 bis 5 Thl. Chlorkalk, 1 Theil Chlorhydrat) so erhält man ein Oel, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein Gemenge von hauptsächlich sal-

(1) Ann. Chem. 181, 364. — (2) Jahresber. f. 1875, 656. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 143; Bull. soc. chim. [2] 25, 160; Compt. rend. 82, 382, 459.

saurem und chlorsaurem Aethylamin zersetzt. Beim Erwärmen des Rohproductes (die Zersetzung kann hierbei mit explosionsartiger Heftigkeit eintreten) entwickeln sich Stickstoff, Aethan und Chlor, welches letztere zerstörend auf das Dichloräthylamin einwirkt. Beim raschen Destilliren des Rohproductes geht dieses zum grössten Theil zwischen 75 und 95° über; das Destillat besteht aus einem Gemenge von Chloroform und Dichloräthylamin; salzsaures Aethylamin bleibt zurück. — Zur Darstellung von *Dichloräthylamin* giebt Tscherniak folgende Vorschrift: 100 g salzsaures Aethylamin werden in Portionen von je 25 g mit 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2 bis 3 l Inhalt gemischt, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Dann wird destillirt, so lange als noch Oeltropfen übergehen. Das Product der vier ersten Destillationen wird von neuem mit 250 g Chlorkalk destillirt, das Destillat, welches ungefähr 100 g wiegt, wird mit Wasser gewaschen und mit seinem gleichen Volumen 50 procentiger Schwefelsäure einige Zeit hindurch geschüttelt. Das klare Oel, von der trübe gewordenen Schwefelsäure getrennt, wäscht man sodann anfangs mit sehr verdünnter Natronlauge, später mit Wasser, trocknet es über Chlorcalcium und fractionirt. Durch wiederholte Destillation erhält man daraus ein sehr bedeutendes Quantum reinen Dichloräthylamins, welches bei 88 bis 89° siedet (die bei 86 bis 89° siedende Fraction kann als rein betrachtet werden). Tscherniak fand die meisten Angaben von Wurtz über diesen Körper bestätigt (1); Dichloräthylamin hat das spec. Gew. 1,2300 bei 15°, 1,2397 bei 5°. Bei — 30° erfährt es eine bedeutende Contraction, ohne indessen zu erstarren. Vollkommen reines Dichloräthylamin zersetzt sich nicht beim Aufbewahren. Um eine experimentelle Entscheidung zu geben zwischen den verschiedenen Ansichten über die *Constitution* des *Dichloräthylamins* [Wurtz (1) $C_2H_5NCl_2$;

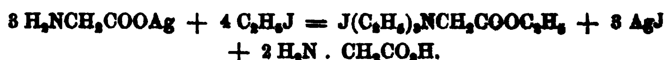
(1) Wurtz, Compt. rend. **11**, 811; vgl. V. Meyer, Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1078.

Erlenmeyer (1) $CH_3CCl_2NH_2$; Ladenburg (2), Kekulé (3)), ließs Tscherniak *Zinkäthyl* auf dasselbe einwirken. Die beiden Körper reagiren auf einander unter Explosion. Zu 1 Mol. Zinkäthyl, in dem gleichen Volumen Aether gelöst, wird allmählich und unter guter Kühlung 1 Mol. in Aether gelöstes Dichloräthylamin gegeben. Dann wird die ätherische Lösung aus dem Wasserbad destillirt, bis die Masse zu schäumen anfängt. Den syrupösen Rückstand versetzt man, unter guter Kühlung, mit Wasser, wobei Aufschäumen und Gasentwicklung stattfinden. Die schwach alkalische, von dem Zinkoxychlorid getrennte Flüssigkeit, welche zinkfrei ist, wird mit Salzsäure neutralisirt, auf dem Wasserbad stark eingeengt und nach Zusatz der berechneten Menge Aetzkali aus dem Wasserbad destillirt. Das farblose Destillat liefert eine bei 45 bis 65° siedende Flüssigkeit, von welcher eine geringe Menge (1·2 g) durch Neutralisation mit Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen mit Alkohol und Hinzufügen von Platinchlorid (2 g) zum Auszug in unlösliches Aethylaminplatinchlorid und lösliches *Triäthylamin*-platinchlorid sich zerlegte. Die Reaction verlief wohl nach der Gleichung :



$$N\overset{C_2H_5}{\underset{Cl_2}{}} + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + N(C_2H_5)_3.$$

Nach K. Kraut (4) wirken *Glycinsilber* und *Jodäthyl* schon in der Kälte auf einander ein; es entsteht bei Anwendung einer genügenden Menge Jodäthyl *Jodtriäthylglycinäthylester* :



$$3\,H_2NCH_2COOAg + 4\,C_2H_5J = J(C_2H_5)_3NCH_2COOC_2H_5 + 3\,AgJ + 2\,H_2N\,.\,CH_2CO_2H.$$

Nach einigen Tagen hat sich ein harter Krystallkuchen gebildet, der zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit kaltem Wasser ausgezogen wird. Der alkoholische Auszug enthält *Jodtriäthylglycinammonäthylester*. Das demselben entsprechende Platinsalz $2\,[Cl(C_2H_5)_3NCH_2COOC_2H_5]PtCl_4$ krystallisirt wasserfrei in derben

(1) Lehrbuch der org. Chemie 1, 289. — (2) N. Handwörterbuch der Chemie 2, 119. — (3) Lehrbuch der org. Chemie 1, 460. — (4) Ann. Chem. 182, 172.

orangefarbenen Krystallen, die sich in Wasser lösen. In der Mutterlauge dieses Salzes sind noch Glycin und *Diäthylglycin* enthalten. — Der wässerige Auszug enthält $^2/_3$ der angewandten Menge Glycin. — In dem in Alkohol und Aether unlöslichen Rückstand findet sich neben Jodsilber noch Jodtriäthylglycinammoniumäthylester, der durch Kochen mit alkalischen Hydroxyden unter Alkoholabspaltung in Lösung geht. *Chlortriäthylglycinammoniumplatinchlorid* $2[Cl(C_2H_5)_3NCH_2CO_2H]PtCl_4 + 2H_2O$ krystallisirt in morgenrothen, gut ausgebildeten monoklinen Krystallen, die in Weingeist fast unlöslich sind und bei 100° ihr Wasser verlieren. — Zur Darstellung von *Diäthylglycinäther* destillirt man Glycinsilber mit nicht überschüssigem Jodäthyl, nachdem beide mehrere Tage in der Kälte auf einander eingewirkt. Der Aether ist eine farblose, alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche bei 174° siedet und bei 15° das spec. Gew. 0,919 besitzt. Salzsäure zersetzt diesen Aether nicht. Das entsprechende Platinsalz ist anfangs ölig; nach einiger Zeit bildet es kurze, monokline, wasserfreie Krystalle. Wird der Aether einige Stunden mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, so geht er in *Jodtriäthylglycinammoniumäthylester* über. Bei Anwendung von Jodmethyl an Stelle von Jodäthyl erhielt Kraut *Oxyneurinmethylester* und *Oxyneurin* selbst, die sich beide im alkoholischen Auszug der Reactionsmasse fanden.

J. Brühl (1) macht weitere Mittheilungen über dreifach substituirte Amidosäuren oder *Betaïne* (2). *Chlorpropionsäureäther* und *Trimethylamin* wirken schon in der Kälte auf einander ein; zur Beendigung der Reaction wird im geschlossenen Rohr 12 Stunden hindurch im Wasserbad erwärmt. In alkoholischer Lösung wirken Trimethylamin und Chlorpropionsäureäther noch leichter auf einander ein. Das Reactionsproduct besteht stets aus salzsaurem Trimethylamin und salzsaurem *Trimethyl-α-Propiobetaïn*; dasselbe wird mit Barythydrat bis zur Entfernung des Trimethylamins gekocht, der Baryt durch Schwefelsäure, diese

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 34. — (2) Jahresber. f. 1875, 784.

durch Bleioxydhydrat entfernt und das Filtrat eingedampft. Dieses erstarrrt über Schwefelsäure zu äufserst zerfliefslichem, anscheinend aus Würfeln bestehendem Trimethyl-α-Propiobetaïn $C_6H_{13}NO_2$. Es reagirt neutral, ist geruchlos und besitzt einen gewürzhaften und sehr süfsen Geschmack. Die 2 bis 3 mm dicken Krystalle zerfliefsen an der Luft sehr schnell; in Alkohol sind dieselben leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Das Platinsalz, $C_6H_{14}NO_2PtCl_3$, krystallisirt aus Wasser in grofsen, morgenrothen, glänzenden Prismen mit zugespitzten Endflächen. Dieses Salz, welches in Aether unlöslich ist, fällt als pulverförmiger orangefarbiger Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zu einer alkoholischen Lösung des Betaïns. Das Goldsalz $C_6H_{14}NO_2AuCl_4$ krystallisirt in langen goldglänzenden Nadeln. Es ist leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Chloroform. Trotz seiner neutralen Reaction bildet das beschriebene Betaïn mit Leichtigkeit *Salze*; diese sind sehr hygroskopisch. Das *Jodid*, $C_6H_{14}NO_2J$, $C_6H_{13}NO_2$, bildet farblose, glänzende, mehrere Centimeter lange Prismen, welche nur im Zustand völliger Reinheit beständig sind. Dasselbe ist in Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser nur wenig, in Aether nicht löslich. — Das Trimethyl-α-Propiobetaïn beginnt bei 210° zu sieden; es destillirt dabei viel Trimethylamin neben geringen Mengen eines bräunlichen, brenzlichen Oels über. — *Piperidyl-α-Alanin* wurde durch 24 stündige Digestion bei 100° im geschlossenen Rohr von α-Chlorpropionsäureäther mit einem Ueberschufs wasserfreien Piperidins dargestellt. Das Rohproduct, aus Piperidyl-α-Alanin und Piperidinhydrochlorid bestehend, wird wie oben angegeben behandelt. Das Piperidyl-α-Alanin (*Piperidyl-α-Propionsäure* $CH_3CH.N(C_5H_{10})CO_2H$) krystallisirt aus Wasser und Alkohol in Säulen. Aus Alkohol fällt es auf Zusatz von Aether als weifse, syrupöse Masse, die durch Reiben sich in ein körniges Pulver verwandelt. Es reagirt neutral, ist geruch- und geschmacklos und bildet mit Basen und mit Säuren krystallisirende Salze. Mit Platinchlorid liefert es keine feste Verbindung; durch Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit Goldchlorid, Lösen des Rückstandes in Alkohol

und Verdunsten desselben, nachdem von ausgeschiedenem Gold abfiltrirt wurde, erhält man ein Golddoppelsalz $C_8H_{18}NO_2Cl_4Au$ in sternförmig gruppirten Nadeln. Dieselben sind in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether weniger löslich, unlöslich in Chloroform. Durch Einfluſs von Licht und Wärme zersetzt sich diese Verbindung partiell unter Abscheidung von Gold. — Durch Einwirkung von *Chlorpropionsäureäther auf Triäthylamin* (mehrtägiges Erhitzen auf ca. 200° im geschlossenen Rohr) entstanden salzsaures Triäthylamin, Tetraäthylammoniumchlorid, Chloräthyl und vielleicht *Acrylsäureäthyläther*. — Den *Chlorpropionsäureäther* stellte Brühl nach folgendem Verfahren dar. Er lieſs *Milchsäure* (1 Mol.), welche möglichst entwässert war, langsam auf Phosphorpentachlorid (2 Mol.) flieſsen; nach Beendigung der Reaction, welche unter starker Wärmeentbindung und Salzsäureentwicklung stattfindet, wird das abgekühlte Product mit absolutem Alkohol nach und nach versetzt und nach 24 Stunden der Aether durch Wasser aus der alkoholischen Lösung gefällt.

G. Wyſs (1) giebt an, daſs *Glyoxalin* bei 255° siedet und bei 88 bis 89° schmilzt. Die wässerige Glyoxalinlösung, nach Debus (2) dargestellt, hinterläſst beim Eindampfen einen Syrup, bei dessen Destillation zuerst ein übelriechendes, bräunliches Liquidum, von 250° an reines, sogleich zu einer groſsstrahligen, blendend weiſsen Krystallmasse erstarrendes Glyoxalin übergeht. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, jedoch nicht zerflieſslich; es bildet alkalisch reagirende, in der Wärme schwach fischartig riechende, dicke, perlmutterglänzende Prismen. Seine Dichte, im Schwefeldampf bestimmt — Glyoxalin zersetzt sich bei 447° fast nicht — beträgt 2,35; seine Formel ist also $C_3H_4N_2$. — Die Dampfdichte des *Glycosins* zu bestimmen gelang nicht; dasselbe verkohlt bei der Temperatur des kochenden Schwefels.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1543. — (2) Jahresber. f. 1858, 399.

Nach G. Ledderhose (1) bildet sich bei halbstündigem Kochen von *Chitin* mit conc. Salzsäure *salzsaures Glycosamin* COH . (CH . OH)$_4$CH$_2$NH$_2$, HCl. Das Chitin löst sich auf; die intensiv schwarzbraun gefärbte Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten glänzende Krystalle, welche durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von schwarzen amorphen Massen getrennt werden. Die Bildung der letzteren wird vermieden, wenn man bei der Reaction etwas Zinn zufügt, welches durch Schwefelwasserstoff wieder entfernt werden kann. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung färbt sich bei Gegenwart von Alkalien erst gelb, dann grün, endlich braun und beim Eindampfen derselben bleiben harzige Massen zurück. Unter Zusatz verdünnter Salzsäure kann die wässerige Lösung ohne Farbenänderung eingedampft werden. Salzsaures Glycosamin giebt mit alkalischer Kupferlösung eine dunkelblaue Färbung; bei gelindem Erwärmen wird reichlich Kupferoxydul ausgeschieden. Salpetersaures Silber reducirt es gleichfalls. Das specifische Drehungsvermögen des salzsauren Glycosamins beträgt $(\alpha)_D = 70{\cdot}6$. Mit Hefe scheint das Chlorhydrat zu gähren. — Die Lösung des freien Glycosamins reagirt alkalisch und zersetzt sich beim Eindampfen unter Braunfärbung.

Ch. Bell (2) hat durch Destillation von *schleimsaurem Aethyamin Aethylpyrrol* [C$_4$H$_4$(C$_2$H$_5$N)] dargestellt. *Schleimsaures Aethyamin* [C$_6$H$_{10}$O$_8$(C$_2$H$_5$NH$_2$)$_2$], durch Auflösen von Schleimsäure in Aethylaminlösung gewonnen, bildet schiefe, rhombische Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol aufserordentlich leicht lösen. Das Salz zersetzt sich schon bei 130° unter Entwicklung von Kohlensäure, Aethylamin und Aethylpyrrol; bei 180° gehen schmierige Producte über; die Bildung eines dem Carbopyrrolamid entsprechenden Körpers wurde nicht beobachtet. Aethylpyrrol siedet bei 131°, hat bei 16° das spec. Gew. 0·8881

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1200. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 935.

und besitzt den Geruch und die äufseren Eigenschaften des Pyrrols. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. [Vgl. Lubavin (1)].

W. Heintz (2) fand, dafs Salzsäure und Zinn oder Zink *Diacetonamin* (3) nur sehr schwierig reduciren. Bessere Resultate erhielt Er, wenn Er eine mit wässerigem Ammoniak verdünnte alkoholische Lösung der Base mit Natriumamalgam behandelte. (1 Thl. Basis, 1 Thl. Natrium). Es bildet sich hierbei *Diacetonalkamin* (*Dimethylisoxypropylcarbinamin*) $CH_3CH(OH)CH_2C{\equiv}{(CH_3)_2 \atop NH_2}$. Die mit Salzsäure neutralisirte Reductionsflüssigkeit wird eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und zu diesem Auszug Platinchlorid gesetzt. Das abgeschiedene *salzsaure Dialkaminplatinchlorid* $C_{12}H_{32}N_2Cl_6PtO_2$ mufs mechanisch, durch Auslesen, von Platinsalmiak getrennt werden. Es bildet orangerothe wasserfreie Krystalle, die sich in heifsem Wasser leicht lösen. — *Diacetonalkaminchlorhydrat* wird aus dem Platinsalz durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhalten, doch gelang es Heintz nicht, dasselbe krystallisirt darzustellen. — *Diacetonalkamin* siedet bei 174 bis 175° und bildet eine farblose, nicht ganz dünnflüssige Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löst. Die Base riecht ammoniakalisch, schmeckt laugenhaft aromatisch und ist sehr flüchtig. An der Luft zieht sie Kohlensäure an; das so gebildete saure *Carbonat* krystallisirt in langen Nadeln oder kurzen Prismen. — Das neutrale *Oxalat* bildet kleine prismatische oder tafelartige Krystalle, welche in kochendem 95 procentigem Alkohol nur schwer löslich sind und sich dabei wahrscheinlich in ein saures basisches Salz spalten. Das saure Oxalat, gleichfalls in kleinen Tafeln krystallisirend, verändert sich bei 105° noch nicht. — Durch Reduction von *Triacetonamin* mittelst Natriumamalgam (5 Thl. Basis, 4 Thl. Natrium, das Amalgam höchstens

(1) Jahresber. f. 1869, 623. — (2) Ann. Chem. 198, 290. — (3) Jahresber. f. 1875, 659; f. 1874, 523.

2 procentig) werden *Triacetonalkamin* und *Pseudotriacetonalkamin* erhalten. Die mit Salzsäure neutralisirte Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Natriumhydrat versetzt und die Basis mit Aether ausgezogen. Die Pseudobasis scheidet sich hierbei als weifses Pulver aus, welches in Wasser und Aether sehr schwer, in warmem Alkohol leicht löslich ist. Die wässerige Lösung desselben reagirt nicht alkalisch, das durch Ammoniak daraus abgeschiedene Pseudotriacetonalkamin schmilzt und sublimirt bei ca. 180°. Aus seiner salzsauren Lösung wird dasselbe durch Ammoniak nicht gefällt. Das *Platinsalz*, $C_{18}H_{40}N_2O_2PtCl_6$, $5 H_2O$ bildet grofse, rhombische, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche erst bei 135° ihr Wasser verlieren und die bei 160° noch beständig sind. — *Salzsaures Triacetonalkamin* $C_9H_{20}NOCl$, aus oben erwähntem ätherischen Auszug erhalten, krystallisirt aus Alkohol theils in Nadeln, theils in quadratischen Tafeln, welche wasserfrei sind. In Wasser ist es leicht, in Aether unlöslich. Es sublimirt bei 200°. — *Triacetonalkamin* $C_9H_{19}NO$ krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechsseitigen, bei 128·5° schmelzenden und bei 100° sublimirenden Tafeln, die sich in Wasser leicht lösen. Aus dieser Lösung wird die Basis durch Ammoniak abgeschieden. Kohlensäure wirkt nicht auf dieselbe ein. Das Platinsalz, dessen Bildung durch überschüssige Salzsäure verhindert wird, $C_{18}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$, krystallisirt aus Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, in gelben, kugeligen Krystallaggregaten. In Aether ist es nicht, in Alkohol schwer löslich. — W. Heintz (1) beschreibt aufserdem *Triacetonalkamin-Triacetonaminplatinchlorid* $C_{18}H_{40}N_2O_2Cl_6Pt$. Dasselbe bildet rhombische Tafeln mit abgestumpften Ecken.

Nach Demselben (2) geben die von der Darstellung sauren oxalsauren Diacetonamins nach Sokoloff und Latschinoff (3) herrührenden syrupösen Mutterlaugen, die durch Alkohol von Di- und Triacetonaminoxalat und von oxalsaurem Ammoniak

(1) Ann. Chem. 198, 317. — (2) Ann. Chem. 198, 276, 283. — (3) Jahresber. f. 1874, 528.

möglichst befreit waren, bei der Destillation mit verdünntem Natronhydrat *Mesityloxyd*, *Dehydrotriacetonamin* und in geringer Menge wahrscheinlich *Dehydrodiacetonamin*. Die Platinsalze der beiden letzten Körper können leicht mechanisch von einander getrennt werden; *Dehydrotriacetonammoniumplatinchlorid* (1) setzt sich in krystallinischen Krusten ab; das Platinsalz von Dehydrodiacetonamin, welches jedoch nicht ganz rein erhalten werden konnte, scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit in blätterigen Krystallen aus. Das Dehydrotriacetonamin und seine Salze, das Platinsalz ausgenommen, sind sehr unbeständig; sie oxydiren sich an der Luft unter Braunfärbung. Die freie Base siedet bei ca. 158°. — Das Platinsalz von Dehydrodiacetonamin $C_{12}H_{24}N_2PtCl_6$ krystallisirt mit 5·1 bis 5·7 Proc. Wasser. — Die beiden erwähnten Basen werden durch Oxalsäure von Tri- und Diacetonamin, deren Oxalate schwer löslich sind, getrennt.

W. Heintz (2) versuchte vergeblich, *Dehydrotriacetonamin* (3) aus *Triacetonamin* durch Behandeln des letzteren mit Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, concentrirten Lösungen von Chlorcalcium oder Natronhydrat darzustellen. Durch achtstündiges Erhitzen des Triacetonamins auf 125 bis 135° mit rauchender Salzsäure vom spec. Gew. 1·17 entstand wesentlich *Diacetonamin*, dessen Platinsalz in diesem Fall langgestreckte Prismen mit auf die Prismenkanten aufgesetzten, abgerundeten Flächen bildete. Als Nebenproducte traten dabei geringe Mengen kohlenstoffreicherer Basen, *Mesityloxyd*, Ammoniak, *Dehydropentacetonamin* und vielleicht Tetracetonamin auf. Mesityloxyd und Salmiak, allerdings beide in geringer Quantität, werden auch erhalten, wenn reines Diacetonaminchlorhydrat mit rauchender Salzsäure auf 130°, besser auf 180° erhitzt wird. — Eine reichlichere Ausbeute an *Dehydropentacetonamin* wird erzielt, wenn man möglichst gesättigte Salzsäure auf Triaceton-

(1) Jahresber. f. 1874, 529. — (2) Ann. Chem. 181, 70. — (3) Jahresber. f. 1874, 529.

amin einwirken läſst und zuletzt 1 bis 2 Stunden auf 160° erhitzt. Von dem Chlorhydrat der neuen Base wurden jedoch nur 4 bis 5 Proc. des angewandten Triacetonamins erhalten. Dieses Chlorhydrat $C_{15}H_{24}NCl$ bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches krystallinisches Pulver, welches aber aus der heiſsen Lösung beim Erkalten sich nicht ausscheidet. Zu dem Zweck müssen die Lösungen im Vacuum concentrirt werden. In Alkohol ist das Salz schwer, in Aether unlöslich. Die Base scheidet sich aus ihm durch Alkalien als Oel ab. Das gelbe Platinsalz, welches in Wasser fast nicht, in Alkohol leicht löslich ist, bildet mikroskopische Krystalle.

Aromatische Amine.

A. W. Hofmann (1) hat gefunden, daſs beim Eintragen einer concentrirten Lösung von *Kaliumpermanganat* in eine heiſse wässerige Lösung von *Acetxylidid* (Schmelzp. 127 bis 128°) bis zur bleibenden Färbung sich zwei Säuren bilden, die sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kupfersalze von einander trennen lassen. Versetzt man die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit mit Kupferacetat, so fällt ein unlösliches hellblaues Kupfersalz, während die blaugefärbte Lösung ein anderes Salz enthält, dessen Säure durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Das unlösliche Salz besteht aus *acetamidophtalsaurem Kupfer*; die *Acetamidophtalsäure*, aus ihm durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff gewonnen, ist in Wasser schwer, leichter in Alkohol löslich; aus einer siedenden Mischung dieser beiden Flüssigkeiten erhält man sie in kleinen weiſsen Krystallen, welche zwischen 270 und 280° unter Zersetzung schmelzen. Ihre Formel ist $C_6H_3(COOH)_2NH(C_2H_3O)$. Die Acetylgruppe aus dieser Säure zu entfernen ist nicht gelungen;

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1299.

...im Erhitzen der Säure mit Salzsäure auf 200° findet unter ...spaltung von Kohlensäure tiefergehende Zersetzung statt. ...ie Ausbeute an Acetamidophtalsäure ist eine geringe; erheb...che Mengen von Acetxylidid werden vollständig verbrannt. — ...rsetzt man das Acetxylidid mit der Hälfte der zur Bildung ...n Acetamidophtalsäure nöthigen Menge Kaliumpermanganat, ... erhält man eine in Wasser löslichere Säure, welche unter ...rsetzung schmilzt. Beträchtliche Mengen des Xylidids bleiben ...angegriffen. Die neue Säure ist vielleicht *Acetamidotoluyl...säure*. — *Acettoluidid* auf ähnliche Weise oxydirt wie das Acet...ylidid lieferte eine bei ca. 250° unter partieller Zersetzung ...chmelzende *Acetamidobenzoësäure* $C_6H_4(CO_2H)(NHC_2H_3O)$, ...elche sich in Wasser schwer, in Alkohol leichter löst, in Na...deln krystallisirt und deren Ammoniumsalz mit Silberacetat einen ...rystallinischen Niederschlag giebt, der, aus siedendem Wasser ...mkrystallisirt, zolllange Nadeln des Silbersalzes liefert. Durch ...ehandeln mit Salzsäure erhält man aus der Acetamidobenzoë...säure salzsaure *Paramidobenzoësäure*. — Auch das *Acetylmesidin* ...läst sich mit Leichtigkeit durch Kaliumpermanganat oxydiren. — Die Ausbeuten dieser Oxydation sind gering, da erhebliche Mengen der Acetamine vollständig verbrannt werden.

E. Schmidt (1) hat durch Einwirkung von Jodschwefel auf Anilin das bei 105 bis 106° schmelzende *Thioanilin* erhalten. Dasselbe stellte W. Weith (1) aus Chlorschwefel und Anilin dar.

W. Grethen (2) fand, dafs bei dem Nitriren von Acetanilid neben Paranitroacetanilid auch *Orthonitroacetanilid* sich bildet. Letzteres kann den Mutterlaugen des ersteren durch Chloroform entzogen werden.

Nach L. Mears (3) bildet sich bei *Nitrirung* von *Benzanilid* neben Para- und Orthonitrobenzanilid auch *Metanitro-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1050 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 775. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 774, 775.

benzanilid, welches in gelben breiten Nadeln vom Schmelzpu[nkt] 144° krystallisirt. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Al[ko]hol, in dem sich die Orthoverbindung leicht löst, ist es we[nig] löslich. Chloroform löst die Ortho- und Metaverbindung gl[eich] leicht; die Paraverbindung ist darin wenig löslich. Durch N[a]tronlauge wird aus Metanitrobenzanilid das bei 108° schmelze[nde] *Metanitroanilin* abgespalten. Amidirt giebt es nach Sen[ne]wald (1) das bei 250° (2) schmelzende *Metaamidobenzani[lid]*, welches farblose rhombische Prismen bildet und in kaltem Chl[o]roform fast unlöslich ist. Das salzsaure Salz $C_{13}N_2H_{12}$,HCl kr[y]stallisirt in langen Nadeln, die sich in kaltem Wasser schw[er] lösen. Das Sulfat $C_{13}N_2H_{12}$, SO_4H_2 ist auch in heißem Wa[sser] schwer löslich. Das Nitrat bildet lange, leicht lösliche Nadel[n].

F. Beilstein und A. Kurbatow (3) fanden, daß bei[m] *Chloriren von Metachloranilin Orthodichloranilin* (Schmelzpun[kt] 71·5°), *Paradichloranilin* (Schmelzpunkt 50°) und zwei *Trichlo[r]anilin*e entstehen. Das eine der letzteren (Schmelzpunkt 9[6°]) ist mit dem durch Reduction von Trichlornitrobenzol (Schmel[z]punkt 58°) erhaltenen identisch (4); das andere schmilzt bei 67·5°, sein Acetylderivat bei 122°; mit salpetriger Säure und Alkoh[ol] behandelt liefert es das bei 53 bis 54° schmelzende, bei 218 b[is] 219° siedende *Trichlorbenzol*. Das bei 55 bis 56° schmelzend[e] Nitroderivat des letzteren liefert mit weingeistigem Ammonia[k] *Dichlornitroanilin*, welches bei 162 bis 163° schmilzt und a[us] welchem *Orthodichlornitrobenzol* (Schmelzpunkt 43°) gewonne[n] werden kann. — Beim Glühen des Platinsalzes der Diazove[r]bindung von *Trichloranilin* vom Schmelzpunkt 67·5° mit Sod[a] wird *Tetrachlorbenzol* vom Schmelzpunkt 45° und vom Siede[-]punkt 254° erhalten, dessen Nitroderivat bei 64·5° schmilzt un[d] zu bei 118° schmelzendem *Tetrachloranilin* reducirt wird.

Dieselben (5) fanden, daß *Acetylorthochloranilin*, welche[s]

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 774, 775. — (2) Ist in der Abhandlun[g] mit Fragezeichen versehen. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1688 (Corresp.) — (4) Jahresber. f. 1868, 351. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 633.

i 87 bis 88° schmelzende lange breite Nadeln bildet, beim triren mit Salpeterschwefelsäure zwei nicht rein zu erhaltende troverbindungen lieferte, aus denen durch Verseifen *Meta-troorthochloranilin* und *Paranitroorthochloranilin* erhalten wur-n. Das erstere stellt gelbe, in Alkohol und Aether leicht liche Nadeln dar vom Schmelzpunkt 117 bis 118° und giebt e bei 153 bis 154° schmelzende Acetylverbindung. Mit Al-hol und salpetriger Säure behandelt geht es in *Parachlor-trobenzol* über und hat daher die folgende Constitution $H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[5]}$. Paranitroorthochloranilin, welches sich den Mutterlaugen der Metaverbindung findet, konnte nicht in erhalten werden; da es mit Salpetrigäther *Metachlornitro-zol* giebt, ist es wie folgt constituirt $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}$. — *Acetylmetachloranilin*, welches aus Schwefelkohlenstoff oder enzol in grofsen, bei 72·5° schmelzenden Krystallen erhalten ird, die sich in Alkohol leicht, in Ligroïn schwer lösen, giebt eim Nitriren *Orthonitrometachloranilin* $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[6]}$ d *Paranitrometachloranilin* $C_6H_3(NH_2)_{[1]}Cl_{[3]}(NO_2)_{[4]}$. Das stere krystallisirt in goldglänzenden, mit Wasserdämpfen chtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 124 bis 125°; seine Ace-lverbindung schmilzt bei 115°; mit Salpetrigäther behandelt fert es Parachlornitrobenzol. Es entsteht auch beim Er-itzen auf 210° von *Nitrometadichlorbenzol* (Schmelzpunkt 33°) mit *alkoholischem Ammoniak*. Paranitrometachloranilin krystalli-rt aus Benzol in gelben, bei 156 bis 157° schmelzenden Blättchen; ein Acetylderivat schmilzt bei 141 bis 142°; durch Salpetrig-her erhält man aus ihm *Orthochlornitrobenzol* (Schmelzpunkt 32·5°, Siedepunkt 243°). Das flüssige Orthochlornitrobenzol Jungfleisch's war hiernach wohl unrein (1). — *Orthonitro-metadichlorbenzol* (Schmelzpunkt 33°) gab bei der Reduction ein bei 72° schmelzendes *Chlorphenylendiamin*, aus dem durch Natriumamalgam das Chlor nicht eliminirt werden konnte. Er-

(1) Jahresber. f. 1868, 342.

hitzt man Orthonitrometadichlorbenzol mit alkoholischem Ka so geht es in eine bei 62 bis 63° schmelzende Substanz (vi leicht $C_6H_3Cl(NO_2)OC_2H_5$) über. — *Nitroorthodichlorben* (Schmelzpunkt 43°) liefert beim Erhitzen auf 210° mit Ammoni ein bei 104 bis 105° schmelzendes *Chlornitranilin*, welches h gelbe, in Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche Nad bildet. Das Acetylderivat krystallisirt in farblosen, bei 1 schmelzenden Nadeln, welche durch Salpetrigäther in Metachl nitrobenzol sich verwandeln.

Nach F. Beilstein und A. Kurbatow (1) geht *Orth nitrometachloranilin* (Schmelzpunkt 124 bis 125°) beim Erhitze mit alkoholischer Natronlauge in *Chlornitrophenoläthyläth* $C_6H_3ClNO_2.O.C_2H_5$ über.

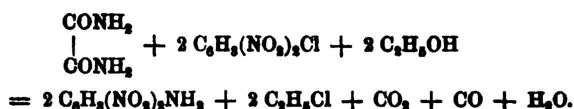
Nach C. Willgerodt (2) entstehen bei Einwirkung vo *α-Dinitrochlorbenzol* auf eine alkoholische *Schwefelwasserstof anilinlösung* vorzüglich zwei Körper, die sich durch ihre ve schiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen lasse Der löslichere ist *α-Dinitrophenylanilin* $NH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3(NO_2)_2\end{cases}$, wel ches gelbrothe, ziemlich lange, bei 156 bis 157° schmelzend Nadeln bildet. Daneben entsteht ein in Alkohol schwer lös liches gelbes Pulver, welches bei 272 bis 280° schmilzt un vielleicht aus *α-Dinitrophenylmercaptan* $C_6H_3(NO_2)_2SH$ besteht — Beim Erhitzen von α-Dinitrochlorbenzol mit alkoholische Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100 bis 130° entsteh ein *α-Dinitrophenylamin* $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, welches bei 182 bis 183° schmilzt und mit dem von Clemm (3) und von Gott-

(1) Ann. Chem. 182, 110. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 977. B Einwirkung von alkoholischem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium a α-Dinitrochlorbenzol entsteht das von Clemm, Jahresber. f. 1870, 524, d gestellte Dinitrodiphenylamin (Schmelzpunkt 155 bis 156°). — (3) Jahresbe f. 1870, 522.

[...]ab (1) dargestellten Dinitrophenylamin identisch ist. Durch [...]chen mit concentrirter Kalilauge wird es unter Entwickelung [...] Ammoniak in die Kaliumverbindung des Dinitrophenols vom [Sch]melzpunkt 114° verwandelt. Die beschriebenen Körper sind [Or]thoparanitrobenzole. — Betropft man ein Gemenge von α-Di[nit]rochlorbenzol und festem Toluidin mit Alkohol, so reagiren [di]e beiden Körper auf einander; giefst man viel Alkohol zu, [so] wird die Einwirkung sehr abgeschwächt. Läfst man 1 Mol. [α]-Dinitrochlorbenzol und 2 Mol. Toluidin in kochendem Alkohol [au]f einander wirken, so scheiden sich beim Erkalten rothgelbe [Na]deln von *α-Dinitrophenyltoluidin* (*Orthoparanitrophenyl-Par[a]midotoluol*) $NH\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\C_7H_7\end{cases}$ aus, die bei 137° schmelzen. Die [h]interbleibende Lösung enthält salzs. Toluidin. Der neue Kör[p]er löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; von [co]ncentrirter Schwefelsäure wird er leicht mit gelber Farbe auf[ge]nommen, auf Zusatz von Wasser scheiden sich aus dieser [Lö]sung gelbe Massen ab, deren Schmelzpunkt bei 136° liegt. Das α-Dinitrophenyltoluidin besitzt keine basischen Eigenschaften. [...] Wenn man auf 2 Mol. *α-Dinitrochlorbenzol* 3 oder mehr Mol. *Benzidin* (beide Körper wirken schon in der Kälte auf einander [e]in) in kochenden concentrirten Lösungen einwirken läfst, so [s]cheiden sich beim Erkalten bläulich-braunrothe Nadeln von *Mono-α-Dinitrophenylbenzidin* $NH\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\C_{12}H_8(NH_2)\end{cases}$ aus, welche [d]urch Schlämmen sehr leicht von überschüssigem Benzidin sich [t]rennen lassen. Die neue Substanz ist neutral, sie schmilzt bei [2]45°. In heifsem Eisessig löst sie sich sehr leicht und scheidet sich beim Erkalten in bräunlichen Nadeln aus. In concentrirter Schwefelsäure scheint sie sich unverändert zu lösen und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt zu werden. — *Di-α-Dinitrophenylbenzidin* $NH\begin{cases}C_6H_3(NO_2)_2\\C_{12}H_8(NHC_6H_3(NO_2)_2)\end{cases}$ wird erhalten,

(1) Jahresber. f. 1852, 473, 554; vgl. Rudnew, Jahresber. f. 1871, 708.

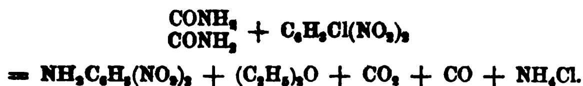
wenn man gleiche Moleküle von Benzidin und α-Dinitrochlorbenzol mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100 bis 150° vier Stunden lang erhitzt. Die entstandenen rothen Nadeln des Monoproducts werden von dem gelben pulverförmigen Diderivat durch Schlämmen getrennt. *Diorthoparaphenylbenzidin* schmilzt über 330° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, dagegen leicht löslich mit violetter Farbe in concentrirter Schwefelsäure. — *Metanitranilin* (1) (Schmelzpunkt 108°) und *α-Dinitrochlorbenzol* wirken nur bei 4- bis 5 stündigem Erhitzen auf 200° im geschlossenen Rohr und bei Gegenwart von Magnesiumoxyd auf einander ein, unter Bildung von *α-Dinitrophenylnitranilin* $NH\langle{}^{C_6H_3(NO_2)_2}_{C_6H_4NO_2}$. Letzteres bildet breite braungelbe Nadeln, welche bei 194 bis 195° schmelzen und sich in Alkohol, Wasser, Aether, verdünnter Salzsäure, verdünnter Kalilauge und concentrirter Schwefelsäure nur spärlich, reichlicher in heißem Eisessig lösen. — *α-Dinitrochlorbenzol* und *Dinitranilin* wirken nur bei 200° und bei Gegenwart von Magnesiumoxyd auf einander ein. — Wird eine alkoholische Lösung von *α-Dinitrochlorbenzol* (4·5 g) *mit Oxamid* (1 g) 5 Stunden hindurch auf 150° erhitzt, so setzt sich ein kleiner Theil der Körper nach folgendem Schema um :



$$\begin{matrix} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{matrix} + 2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2\,C_2H_5OH$$
$$= 2\,C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + 2\,C_2H_5Cl + CO_2 + CO + H_2O.$$

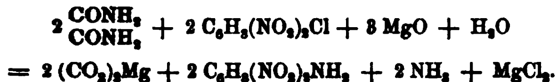
Salmiak wurde dabei äußerst wenig aufgefunden. Wurden dagegen 0·5 g α-Dinitrochlorbenzol und 0·22 g Oxamid mit 90-grädigem Alkohol eingeschlossen und 6 Stunden auf 200 bis 230° erhitzt, so war die Umsetzung vollständig und es konnten *Dinitranilin*, Aethyläther, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorammonium nachgewiesen werden :

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1178.



$$\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix} + C_6H_3Cl(NO_2)_2$$
$$= NH_2C_6H_3(NO_2)_2 + (C_2H_5)_2O + CO_2 + CO + NH_4Cl.$$

4 g Oxamid, 1 g α-Dinitrochlorbenzol, 1 g Magnesia usta und grädiger Alkohol setzten sich bei zweistündigem Erhitzen auf 0° nach der Gleichung um :



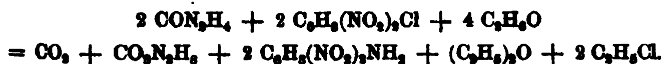
$$2 \begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix} + 2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl + 3\,MgO + H_2O$$
$$= 2\,(CO_2)_2Mg + 2\,C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + 2\,NH_3 + MgCl_2.$$

cetamid und *Dinitrochlorbenzol* (1) wirkten viel schwieriger auf ander ein, als der letztere Körper und Oxamid; selbst bei genwart von Magnesiumoxyd und nach 5stündigem Erhitzen f 150° war die Zersetzung nur unvollständig; als Reactionsoducte wurden Dinitranilin, Magnesiumchlorid und Essigäther chgewiesen. — *Carbamid* und *α-Dinitrochlorbenzol* wirken in koholischer Lösung nur beim Erhitzen in Röhren auf höhere emperaturen (150°, 170°) auf einander ein; bei Anwendung von procentigem Alkohol erfolgt die Zersetzung nur unvollständig; sser gelingt sie, wenn verdünnter Alkohol verwendet wird. Die Reaction verläuft wie folgt :



$$CON_2H_4 + C_6H_3(NO_2)_2Cl + H_2O = NH_4Cl + CO_2 + C_6H_3(NO_2)_2NH_2.$$

Das so gebildete *Dinitranilin* schmilzt bei 181 bis 182°. Bei Anwendung absoluten Alkohols geht die Umsetzung nach der Gleichung vor sich :



$$2\,CON_2H_4 + 2\,C_6H_3(NO_2)_2Cl + 4\,C_2H_6O$$
$$= CO_2 + CO_3N_2H_8 + 2\,C_6H_3(NO_2)_2NH_2 + (C_2H_5)_2O + 2\,C_2H_5Cl.$$

Auch beim Erhitzen von Harnstoff und α-Dinitrochlorbenzol während einiger Stunden auf 150° ohne Zusatz eines Lösungsmittels wird Dinitranilin gebildet. Bei diesen letzten Versuchen wurde in den Röhren ein Druck niemals wahrgenommen.

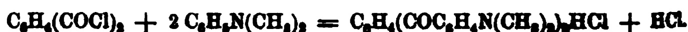
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1717.

H. Klinger (1) hat über die Einwirkung von Phosph pentachlorid auf *Phenyl-* und *Paratoluyloxamethan* (2) ausfül licher berichtet.

Sennewald (3) erhielt jodwasserstoffsaures *Amylanhyd benzoyldiamidobenzol* durch Erhitzen von überschüssigem *J amyl* mit *Anhydrobenzoyldiamidobenzol* auf 180° (dabei entst auch eine in heifsem Wasser unlösliche, in Blättern krysta sirende Verbindung). Die freie Base, $C_6H_4.NC.C_6H_5.NC_5H$ krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen rhombischen Taf welche bei 270° schmelzen. Ihre Salze sind krystallisirbar. *Aethylanhydrobenzoyldiamidobenzol* $C_6H_4NC.C_6H_5.NC_2H_5$ e steht neben einer zweiten Verbindung. Es ist in Wasser sie lich löslich; das Chlorid und das basische Sulfat krystallisir in Nadeln.

Nach A. Krause (4) bildet sich beim mehrstündigen E hitzen von *Phenylendiamin* (Schmelzpunkt 140°) *mit salzsaur Phenylendiamin* (1 Mol.) oder *mit salzsaurem Anilin* auf 190 200° ein blauer oder ein violetter Farbstoff. Das Chlorhyd des ersteren ist in Wasser und Alkohol löslich und kann a Alkohol in mikroskopischen Krystallen erhalten werden.

O. Fischer (5) fand, dafs *Phtalsäurechlorid und Dimethylanilin* nach folgendem Schema aufeinander wirken:



$$C_6H_4(COCl)_2 + 2\,C_6H_5N(CH_3)_2 = C_6H_4(COC_6H_4N(CH_3)_2)_2HCl + HCl$$

Die beiden Körper erwärmen sich beim Zusammentreffen und die Mischung färbt sich dunkelbraun. Erwärmt man kurze Zeit, so geht die Farbe bald in Gelbgrün über, ein heftiges Aufschäumen findet statt und die verdickte Masse färbt sich dunkelgrün. Kleine Mengen von Zinkstaub erleichtern die Reaction. Nachdem das Aufschäumen vorüber, giefst man, um tiefere Zer-

(1) Ann. Chem. 184, 261. — (2) Jahresber. f. 1875, 788. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 775. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 835. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1758.

setzung zu verhindern (1), Wasser zu und vertreibt das überschüssige Dimethylanilin mit Wasserdämpfen. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einem Harz mit röthlichem Oberflächenschimmer und läfst sich zu einem tiefgrünen Pulver zerreiben. Zur Reinigung kocht man das Rohproduct, welches sich leicht und mit grüner Farbe in Alkohol, Holzgeist, Chloroform und Essigsäure, schwer in Wasser, fast nicht in Aether löst, mehrmals mit Aether aus, löst es in wenig Alkohol, versetzt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Chloroform um. Das Chlorhydrat des *Dimethylanilinphtaleïns* krystallisirt in kleinen Nadeln mit grünlich-gelbem Glanz. Mit Alkalien behandelt liefert dieses Salz die freie Basis in grünlich-weifsen, beim Filtriren farblos werdenden Körnern, welche beim Trocknen sich wieder grün färben. Versetzt man die ätherische, sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknete Lösung der Base mit trockener Chlorwasserstoffsäure, so erhält man das Salz $C_{24}H_{24}O_2N_2$, 2 HCl als gelbrothen, krystallinischen, äufserst hygroskopischen Niederschlag. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad geht dieses Salz unter Entwickelung von Chlorwasserstoff in das grüne Salz über. Die freie Base löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe, unter Bildung des gelben Salzes. — $2(C_{24}H_{24}O_2N_2$, $HCl)PtCl_4$ erhält man als blaugrünen krystallinischen Niederschlag, wenn man alkoholisches Platinchlorid in die alkoholische Lösung des grünen Chlorhydrats einträgt. Der Körper löst sich leicht in Wasser. — Giebt man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure zu alkoholischem Platinchlorid, so erhält man die Verbindung $C_{24}H_{24}N_{22}O$, 2 HCl, $PtCl_4$ als krystallinischen gelbrothen Niederschlag, der sich in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löst. — $C_{24}H_{24}N_2O_2 + C_6H_2(NO_2)_3OH$, dem Platinsalz analog erhalten, ist ein dunkelgrüner Niederschlag. Ein gelbes Pikrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, entsteht, wenn man die Lösung des gelben

(1) Bei zu starkem Erhitzen färbt sich die Masse violett.

Chlorhydrats in wässerige Pikrinsäure einträgt. Die anderen Salze der Basis krystallisiren zum Theil gut. — Reducirt man die saure Lösung der Base mit Zinkstaub, so tritt bald Entfärbung ein; Natronlauge scheidet eine farblose Basis ab, deren farblose Salze sich leicht unter Grünfärbung oxydiren, die ein hellgelbes Pikrat bildet und deren Chlorhydrat mit Platinchlorid einen fast farblosen Niederschlag giebt, dem wahrscheinlich die Formel $C_6H_4{CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2 \atop COC_6H_4N(CH_3)_2}2HCl, PtCl_4$ zukommt. — Andere tertiäre Basen, z. B. *Methyldiphenylamin*, wirken ähnlich auf *Phtalylchlorid*. Letzteres reagirt auch heftig auf *Azobenzol*, *Benzonitril* u. s. w., unter Bildung zum Theil gut krystallisirender Verbindungen. — Das besprochene Phtaleïn entsteht auch bei Einwirkung *wasserentziehender Mittel* (Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid) auf ein Gemenge von *Phtalsäureanhydrid* und *Dimethylanilin*.

Nach A. Ladenburg (1) entsteht aus *Essigsäureanhydrid* und *Orthoamidophenol* bei längerem Erhitzen am Rückflußkühler *Aethenylamidophenol* $C_6H_4\left\{{O \atop N}\right\}C . CH_3$, eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 200 bis 201°, die dem Acetamid ähnlich riecht, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist und welche mit Chlorcalcium eine Verbindung einzugehen scheint. Ihr spec. Gew. bei 0° ist 1,1365; an der Luft färbt sie sich röthlich; bei längerem Stehen unter Wasser bildet sich aus ihr Acetamidophenol. Die Salze von Aethenylamidophenol lassen sich schwer darstellen, wegen der Zersetzlichkeit der Base mit Wasser. Das Sulfat und das Chlorhydrat krystallisiren; dem Chloroplatinat kommt die Formel $(C_8H_7NOHCl)_2PtCl_4$ zu. Dieses Doppelsalz ist in verdünntem Alkohol sehr leicht, wie es scheint unter Spaltung in seine Componenten, löslich. — *Acetylamidophenol* $C_6H_4(OH)NHC_2H_3O$, am leichtesten durch gelin-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1524.

des Erwärmen der schwefelsauren Lösung von Aethenylamidophenol darzustellen, bildet blendend weifse Blättchen, die unter dem Mikroskop als rechtwinkelige Tafeln erscheinen. In heifsem Wasser, in Alkohol und auch in Kalilauge ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 201°. Durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird es in Aethenylamidophenol verwandelt. Mit concentrirter Salzsäure auf 130° erhitzt spaltet es sich in Amidophenol und Essigsäure; ähnlich wirkt Erhitzen mit alkoholischem Kali. — Durch Erhitzen von *Benzoylchlorid* und *Orthoamidophenol* entsteht unter Salzsäure- und Wasserabspaltung *Benzenylamidophenol* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\N\end{matrix}\right\}CC_6H_5$. Dasselbe bildet sich auch aus *Amidophenol* und *Phtalsäureanhydrid* unter Entwickelung von Kohlensäure. Es krystallisirt in farblosen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 103° und vom Siedepunkt 114 bis 117°. Bei längerem Liegen an der Luft färbt es sich röthlich. In Wasser ist es nicht, in Alkohol leicht löslich. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° wird es nicht verändert; auf Zusatz von Wasser zu der erhaltenen Lösung scheidet es sich aus. *Benzenylamidophenol* ist eine schwache Base, deren Salze sehr leicht zerlegbar sind. Ihr *Platinsalz* besitzt die Zusammensetzung $(C_{13}H_9NOHCl)_2PtCl_4$. Dasselbe bildet einen krystallinischen Niederschlag, der sich aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiren läfst. Erhitzt man Benzenylamidophenol mit concentrirter Salzsäure auf 130°, so spaltet es sich durch Wasseraufnahme in Amidophenol und Benzoësäure. — Erhitzt man gleiche Mol. von Orthoamidophenol und Phtalsäureanhydrid einige Zeit auf etwa 220°, zieht man dann die erstarrte und pulverisirte Masse mit kochendem Alkohol aus und krystallisirt man die beim Erkalten gebildeten Krystalle noch mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man *Oxyphenylphtalimid* oder *Oxyphtalanil* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\N{=}(CO)_2{=}C_6H_4\end{matrix}\right.$ in schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei 220° schmelzen und sich in Alkohol und Toluol namentlich in der Wärme leicht

lösen. Auch in Alkalien ist dieser Körper sowie in kohlensauren Alkalien beim Erwärmen löslich, unter Bildung von Salzen der *Oxyphtalanilsäure*. Das *Natronsalz* $C_{14}H_{10}NaNO_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln. Die Oxyphtalanilsäure, durch Zersetzen der Salze mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren des so erhaltenen Niederschlags aus Alkohol dargestellt, bildet bei 223° schmelzende Prismen; ihre Formel ist: $C_6H_4(OH)NHCOC_6H_4COOH$. — Entsprechende Verbindungen des *Paramidophenols* konnten nicht erhalten werden. Beim Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid entstanden *Diacetylparamidophenol* $C_6H_4(OC_2H_3O)NHC_2H_3O$, welches blendend weifse Krystalle vom Schmelzpunkt 150 bis 151° bildet, und *Dibenzoylamidophenol* $C_6H_4ONH(C_6H_5CO)_2$, eine schwer lösliche, bei 231° schmelzende Verbindung.

R. Gnehm (1) erkannte in dem *Aurantia* genannten Farbstoff das Ammoniumsalz des von Ihm früher (2) beschriebenen *Dipicrylamins (Hexanitrodiphenylamin)*. Dieser Körper und die von ihm abstammenden Salze üben auf die Epidermis einen starken, obwohl nur individuellen Reiz aus und erzeugen Exantheme. C. A. Martius (3) bestreitet die nachtheiligen Wirkungen der reinen Aurantia, R. Gnehm (3) jedoch hält Seine früheren Angaben, denen Er neue Beweise hinzufügt, aufrecht.

A. Rosenstiehl (4) fand, dafs selbst aus sorgfältig gereinigtem Benzol dargestelltes *Anilin* Spuren von *Pseudotoluidin* enthielt. Das relativ reinste Anilin erhielt Er dadurch, dafs Er Papierstreifen mit Anilinöl tränkte und sie so 3 Monate hindurch den Einwirkungen der Luft und des Lichtes aussetzte; das nach dieser Zeit abdestillirte Anilin enthielt nur noch geringe Spuren von Pseudotoluidin. — Um *Anilin auf Pseudotoluidin zu prüfen*, verfährt Rosenstiehl wie folgt. 3,2 g Anilin werden in 100 cbcm Wasser gelöst und zu 10 cbcm dieser Lösung 10 oder

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1245, 1557; Dingl. pol. J. 222, 192. — (2) Jahresber. f. 1874, 736. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1247. — (4) Dingl. pol. J. 221, 565; Chem. News 33, 99; Compt. rend. 82, 380.

20 cbcm Labarraque'sche Flüssigkeit (erhalten durch Zersetzung von 7 grädiger Chlorkalklösung mittels einer kalt gesättigten Sodalösung) zugefügt. Nach Eintreten der Runge'schen Reaction werden 10 cbcm Aether hinzugesetzt, nach dem Umschütteln wird der abgezogene Aether mit wenig Wasser wiederholt gewaschen, das Waschwasser abermals mit Aether ausgeschüttelt und dieser dem obigen hinzugefügt. Versetzt man nun diese ätherische Lösung mit wenig schwach gesäuertem Wasser, so färbt sie sich bei Anwesenheit einer gröfseren Menge Pseudotoluidin merklich violettroth. Tritt (bei Anwesenheit einer geringeren Menge Pseudotoluidin) hierdurch keine Farbenreaction ein, so reinigt man die letztere saure Flüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit Aether und Abgiefsen der ätherischen Schicht, versetzt sie darauf mit Kalilauge und endlich wieder mit Aether. Letzterer giebt nach dem Abheben die Reaction, wenn man ihn mit schwach angesäuertem Wasser schüttelt, neben einem grünen Niederschlage.

A. Rosenstiehl (1) hat eine sehr ausführliche Zusammenstellung von Versuchen über die *isomeren Rosaniline* veröffentlicht. Das aus Paratoluidin und Anilin entstehende nennt Er *α-Rosanilin*; aus Pseudotoluidin oder aus Pseudotoluidin und Anilin entsteht das *β- oder Pseudorosanilin*; ein drittes Isomeres enthält die Reste von Anilin und 2 isomeren Toluidinen; es bildet den Hauptbestandtheil des *Toluenroths* und der *Fuchsine* und wird erhalten 1) aus Pseudo-(Ortho-)toluidin und Paratoluidin, 2) aus einer Mischung von Anilin und den beiden Toluidinen. Durch Reduction mittels Jodwasserstoff lassen sich die 3 Isomeren, welche sich physikalisch und auch chemisch kaum unterscheiden (!*F.*), in ihre Componenten spalten. Da das *β*-Rosanilin aus reinem Pseudotoluidin entsteht, so mufs letzteres durch das Oxydationsmittel zum Theil in Anilin verwandelt werden. — Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der durch Jod-

(1) Compt. rend. **82**, 415; Chem. News **33**, 4; Ann. chim. phys. [5] 8, 176; Dingl. pol. J. **222**, 87; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 441.

wasserstoff aus den Rosanilinen erhaltenen Basenmischungen. I gilt für reines Rosanilin aus Anilin und Paratoluidin, II aus Orthotoluidin, III aus Orthotoluidin und Anilin, IV aus Orthotoluidin und Paratoluidin mit oder ohne Zusatz von Anilin :

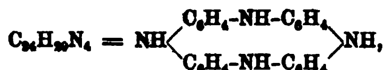
	I (α)	II (β)	III (β)	IV (γ)
Anilin	25	24	32	28
Orthotoluidin	Spuren	78	64	34
Paratoluidin	75	8	4	38.

E. Jacquemin (1) zeigt, dafs ein Wollfaden sich in einer farblosen ammoniakalischen *Rosanilinlösung* beim gelinden Erwärmen derselben lebhaft roth färbt. Jacquemin nimmt an, dafs die Wolle dem Rosanilin gegenüber die Rolle einer Säure spiele.

Wird, nach F. Goppelsröder (2) ein *galvanischer Strom* durch saure oder neutrale wässerige Lösungen von *salzs.*, *salpeters.* oder *schwefels.* Anilin geleitet, so bildet sich am positiven Pol ein Absatz von zuerst grüner, dann violetter, schliefslich dunkelindigblauer Färbung, der aus einem Gemenge von *Anilinschwarz* mit verschiedenen Farbstoffen besteht. Die Menge und Qualität der letzteren sind abhängig von der Natur und Concentration der Lösungen, von der Stromstärke, von der Temperatur u. s. w. Durch successive Behandlung dieses Gemenges mit Wasser, Alkohol, Aether und Benzol (die Behandlung mit letzterem ist oft nicht nöthig) wird Anilinschwarz als sammetschwarzes Pulver erhalten, welches, bei 110° getrocknet, die Zusammensetzung $C_{24}H_{21}N_4Cl$ hat. Wird dasselbe unter Druck mit Alkohol erhitzt, so färbt sich dieser violett; Anilin, Methyldiphenylamin, Pseudotoluidin, Methylanilin und Nitrobenzol greifen das Anilinschwarz an und färben sich, wenn sie mit demselben in geschlossenen Röhren auf 190° erhitzt werden. Auch Jodäthyl wirkt auf das Schwarz ein. Elektrolytisches Anilinschwarz löst sich in Schwefelsäure je nach der Intensität der

(1) Chem. News 22, 60; Compt. rend. 69, 261. — (2) Compt. rend. 69, 331, 1392; Chem. News 24, 118; Dingl. pol. J. 201, 75; vgl. auch den technischen Theil dieses Berichts.

Einwirkung derselben mit violetter, blaugrüner oder brauner Farbe. Auf Zusatz zu Wasser fällt aus diesen Lösungen ein grüner Niederschlag. Für sich oder mit Natronkalk erhitzt liefert Anilinschwarz Anilin, Ammoniak und, bei kurzer Natronkalkschicht, ein blaues Sublimat. — Die *Basis des Anilinschwarz*,



$$C_{24}H_{20}N_4 = NH\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_4\\C_6H_4\text{-}NH\text{-}C_6H_4\end{array}\right\rangle NH,$$

erhält man, wenn man dasselbe mit schwacher Kalilösung behandelt; dieselbe bildet einen schwarzen, metallisch glänzenden, krystallinisch aussehenden Körper. Die Base giebt leicht monosaure Salze; sie ist nicht sublimirbar, unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol und dessen Homologen. Durch Kochen mit concentrirter Essigsäure färbt sie sich grün; durch Ozon, elektrolytischen Sauerstoff oder Wasserstoff, durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salz- oder Schwefelsäure) wird sie nicht verändert. Wegen weiterer, nur qualitativer Details mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. — Die Flüssigkeit, in welche bei besprochener Reaction die Anode eintaucht, zeigt, so lange das Anilinsalz nicht zersetzt ist, gelbe, orangerothe oder violette Färbungen. — Baumwolle, Papier u. s. w., wodurch der Strom geleitet wird, werden mit demselben Farbstoff wie die Anode bedeckt. — Der negative Pol zeigt höchstens einen leichten schwarzen Anflug.

R. Meyer (1) erhielt durch *Oxydation von Anilin* oder *Anilinsalzen* mittelst Kaliumpermanganat *Anilinschwarz*. Am zweckmäfsigsten arbeitet man mit einer, überschüssige Schwefelsäure enthaltenden concentrirten Lösung von Anilinsulfat. Der tiefolivengrüne Niederschlag scheint aus einem Sulfat zu bestehen, welches schon durch andauerndes Behandeln mit Wasser zersetzt wird. — Zinn und Salzsäure verwandeln nach längerer Einwirkung das Schwarz in Braun; saure Zinnchlorürlösung wirkt ähnlich auf das Schwarz ein. Schwefelwasserstoff verwandelt in alkalischen Flüssigkeiten das Schwarz in Gelbbraun.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 141.

Nach A. Guyard (Hugo Tamm) (1) spielt bei der Bildung von *Anilinschwarz* durch *Vanadinsalze* das Vanadin die Rolle des Sauerstoffüberträgers zwischen der Chlorsäure und dem Anilin. Das Vanadin ist dadurch ausgezeichnet, dafs es unter allen Metallen am leichtesten aus einer niederen Oxydationsstufe in die höchste übergeführt werden kann und umgekehrt. Diese Eigenschaft bedingt es, dafs grofse Mengen von Anilin durch minimale Quantitäten Vanadin zu Schwarz oxydirt werden. Aehnlich wie Vanadin wirken alle Metalle, deren verschiedene Oxydationsstufen leicht in einander übergehen. Zinn z. B. hindert sogar die Schwarzbildung, da seine Oxydstufe nur schwer in die Oxydulstufe zu verwandeln ist. Kupfer vermag Vanadin zu ersetzen, doch braucht man von jenem die 1000 bis 1500-fache Menge, um dasselbe Resultat wie mit diesem zu erzielen. — Guyard stellt unter anderem folgende Sätze auf: Das aus reinem Anilin erhaltene Anilinschwarz ist das Anhydrid des *Emeraldin*. Dieses verliert Wasser schon in wässerigen Flüssigkeiten beim Kochen. Emeraldin wird durch Schwefelammonium vollständig gelöst und zerstört, während Anilinschwarz nur unbedeutend angegriffen wird. In der Praxis giebt es so viele Anilinschwarze, als es Gemenge von Anilin und dessen Homologen giebt. — Die Reaction zwischen Vanadinsalzen und Anilinsalzen ist so empfindlich, dafs beide Körper als Reagentien auf einander dienen können. — Aus *Paratoluidin* und aus *Campescheholzextract* werden durch Vanadinsalze und Kaliumchlorat schön färbende Körper gewonnen.

A. Rosenstiehl (2) zeigt, dafs die Wirkung der Kupfer- und Vanadinsalze bei Bildung von *Anilinschwarz* auf der leichten Zersetzbarkeit der betreffenden Chlorate beruht. Da sich Vanadinchlorat noch leichter als Kupferchlorat zersetzt, so müssen Vanadinsalze auch viel energischer als Kupfersalze wirken.

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 58; Chem. Centr. 1876, 120; vgl. die Bemerkung von Rosenstiehl, Ann. chim. phys. [5] **8**, 564 sowie den technischen Theil dieses Berichts. — (2) Chem. Centr. 1876, 476; Bull. soc. chim. [2] **25**, 356; Ann. chim. phys. [3] **8**, 561; Am. Chemist **7**, 94.

Alle gasförmigen Producte, welche sich bei der Desoxydation der Chlorsäure bilden (Erwärmen der Chlorate von Kupfer, Vanadin resp. von Mischungen aus Kaliumchlorat und Kupfersulfat), sind fähig, Anilinschwarz auf der Gewebefaser zu erzeugen. Das schönste Schwarz erhält man mit chloriger Säure oder Unterchlorsäure; Chlor und unterchlorige Säure wirken zu rasch und das durch sie hervorgerufene Schwarz nimmt stets einen rothen oder violetten Farbenton an. Der Bildung von Schwarz geht diejenige von *Emeraldin* voraus. Vergl. Rosenstiehl (1).

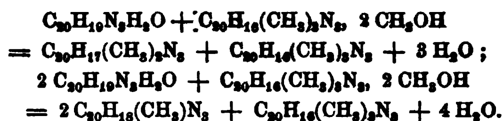
Nach E. Jacquemin (2) werden 250 l Wasser, in denen sich 1 g *Anilin* aufgelöst befindet, durch *Natriumhypochlorid* und darauf folgenden Zusatz einiger Tropfen sehr verdünnter *Alkalisulfid-* oder *Polysulfidlösung* recht deutlich roth gefärbt. Diese von *Rhodeïn* hervorgerufene Färbung verschwindet auf Zusatz überschüssigen Sulfids. *Diphenylamin* und *Toluidin* zeigen diese Färbung nicht. Wird zu einer alkoholischen, *Phenol* enthaltenden Flüssigkeit *Anilin* und hierauf *Natriumhypochlorid* gesetzt, so entsteht anfangs eine braune, nach und nach eine grünblaue Färbung. Verdünnt man nach einiger Zeit mit dem gleichen Volum Wasser und setzt sehr wenig Ammoniumsulfid hinzu, so wird die Farbe eine rein blaue. Diese Farbe, welche bald einer braunen Platz macht, wird durch Natriumhypochlorid wieder hervorgerufen. (Vergl. Jacquemin, Erythrophensäure (3).

R. Nietzki (4) hat durch Erhitzen von *Rosanilin* oder *Rosanilinacetat* mit überschüssigem *Dimethylanilin* auf ungefähr 192° eine farblose, bei 86° schmelzende Base erhalten, welche Leukanilin zu sein scheint. Die Reaction vollzieht sich unter Ammoniakentwickelung; das farblose Rohproduct, durch Destillation und Behandeln mit Wasserdampf von Dimethylanilin gereinigt, ist eine bräunliche, harzige Masse, aus deren Lösung in Salzsäure auf Zusatz von Kochsalz sich die Verunreinigungen gröfsten-

(1) Jahresber. f. 1865, 859. — (2) Ann. chim. phys. [5] 9, 571; Compt. rend. 82, 226, 448. — (3) Jahresber. f. 1873, 705. — (4) Arch. Pharm. [3] 8, 41.

theils abscheiden. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Procedur mit der durch Alkali abgeschiedenen Base wird diese rein erhalten.

Ch. Girard und E. Willm (1) erhielten durch Oxydation mit Hülfe von Chlorkupfer eines Gemenges von *Methylanilin* und *Dimethylanilin Trimethylrosanilin*. *Rosanilin* und *Trimethylrosanilindimethylat* wirken bei gewöhnlicher Temperatur und in alkoholischer Lösung nach den Gleichungen auf einander ein :



$$C_{20}H_{19}N_3H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3,\ 2\,CH_3OH$$
$$= C_{20}H_{17}(CH_3)_2N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 3\,H_2O\,;$$
$$2\,C_{20}H_{19}N_3H_2O + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3,\ 2\,CH_3OH$$
$$= 2\,C_{20}H_{18}(CH_3)N_3 + C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 + 4\,H_2O.$$

Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei von blau durch roth in violettroth über; letztere Färbung schlägt unter Einflufs von Salzsäure in blattbraun um.

A. W. Hofmann (2) hat in zwischen 200 und 240° siedenden *Anilinölen* zwei *Xylidine* aufgefunden. Das Nitrat und Chlorhydrat des *α-Xylidins* sind in Wasser schwerer löslich als die entsprechenden Salze der isomeren Base; das α-Xylidin wird rein erhalten, indem das umkrystallisirte Nitrat mit Alkali zersetzt, die so gewonnene Base, welche zwischen 202 und 230° siedet, in das Acetat verwandelt und dieses so lange umkrystallisirt wird, bis es bei 127 bis 128° schmilzt; durch Zersetzen mit Alkali gewinnt man daraus α-Xylidin als farbloses, schnell dunkelndes Oel, welches bei 212° siedet. Das Acetat ist in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich; durch fortgesetztes Kochen mit concentrirter Salzsäure verwandelt es sich unter Rückbildung von Essigsäure in das Chlorhydrat. Das Chloroplatinat hat die Formel $C_{16}H_{24}N_2PtCl_6$. Ein Xylidin von genau denselben Eigenschaften ist das durch Erhitzen von *salzs. Paratoluidin mit Methylalkohol* auf 300° als Chlorhydrat gewonnene. Hofmann glaubt, das von Martius und Ihm (3) untersuchte

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 200; vgl. Lauth, daselbst [2] 25, 290. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1292. — (3) Jahresber. f. 1869, 688.

Xylidin sei ein Gemenge zon α- und β-Xylidin gewesen. — *Dixylylthioharnstoff* $CS(NHC_8H_9)_2$, wird durch Digestion von α-Xylidin mit Schwefelkohlenstoff am Rückflufskühler, bis sich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt, erhalten. Er ist in Wasser nicht, in Alkohol sehr wenig löslich. Die aus letzterem erhaltenen blendend weifsen harten Krystalle schmelzen bei 152 bis 153°. — *Xylylsenföl* wird aus Xylylthioharnstoff durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid erhalten. Es schmilzt schon bei sehr niedriger Temperatur. — *Dixylylguanidin* $C_{17}H_{21}N_3$ bildet sich leicht aus dem entsprechenden Thioharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei Gegenwart von Bleioxyd. Es krystallisirt in feinen weifsen Nadeln, welche in Wasser vollkommen unlöslich sind und bei 156 bis 158° schmelzen. Die Salze dieser Base krystallisiren nicht besonders gut. In Gegenwart von Xylidin wird die alkoholische Lösung des Xylylthioharnstoffs durch Bleioxyd unter Bildung eines *Trixylylguanidins* entschwefelt. — Wird α-Xylidinacetat in kleinen Portionen in eine abgekühlte Mischung von 5 Thl. rauchender und 1 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Wasser versetzt und die ausgefallene Masse aus siedendem Wasser mehrmals umkrystallisirt, so erhält man gelbliche Nadeln von *Nitracetxylidid* $C_{10}H_{12}N_2O_3$, welche bei 172 bis 173° schmelzen und sich in Alkohol lösen. Eine Bildung Isomerer bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Acetxylidid wurde nicht wahrgenommen. — *Nitroxylidin* (1) $C_8H_{10}N_2O_2$ entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn dieselbe mit concentrirter Salzsäure gekocht wird, bis die Lösung eine tiefrothe Farbe angenommen hat. Es bildet bei 69° schmelzende, orangerothe Nadeln, die sich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol schwer, leichter in den heifsen Lösungsmitteln lösen. Seine Salze werden durch viel Wasser zersetzt. Von siedender Natronlauge wird die Base nur sehr langsam angegriffen. — *Diamidoxylol* $C_8H_{12}N_2$ ent-

(1) Dasselbe ist nicht identisch mit den schon bekannten Nitroxylidinen; vgl. Luhmann, Jahresber. f. 1867, 693; Fittig, Ahrens und Mattheides, Jahresber. f. 1867, 693.

steht aus der vorigen Verbindung durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure. Es krystallisirt in feinen glänzenden Blättchen, welche bei 74 bis 75° schmelzen. In Alkohol und Wasser sind dieselben leicht löslich, ebenso in Aether; an trockener Luft halten sie sich unverändert, an feuchter bräunen sie sich, aber nicht so schnell wie die entsprechenden Phenyl- und Tolylderivate. Das Diamin ist eine schwach alkalisch reagirende Base; seine Salze, besonders das salzsaure, weniger das Platinsalz, krystallisiren gut. Oxydationsmittel wirken lebhaft auf die Base ein, doch konnte aus den tiefbraunroth gefärbten Flüssigkeiten ein *Xylochinon* nicht isolirt werden.

Ch. Girard und E. Willm (1) erhielten durch 10-stündiges Erhitzen auf 280° von flüssigem *Toluidin* mit *salzs. Anilin* ein Gemenge von Chlorhydraten folgender Basen : *Diphenylamin, Phenylpara-, Phenylorthokresylamin, Dipara-, Diorthokresylamin* und *Orthoparakresylamin*. Durch Waschen des Rohproductes mit Salzsäure und mehrmaliges Behandeln mit warmem alkalischem Wasser wurde eine schwarze Flüssigkeit erhalten, die durch Destillation im Vacuum in ihre Componenten zerlegt wurde. *Phenylparakresylamin* $NH\begin{cases}C_6H_5\\CH_3C_6H_4\end{cases}$, krystallisirt in glänzenden harten Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88° und vom Siedepunkt 307 bis 308°. Es ist in siedendem Alkohol leicht löslich; mit Salpetersäure und Schwefelsäure giebt es eine blaue Färbung. *Diorthokresylamin* siedet bei 304 bis 306° und erstarrt nicht bei sehr starker Abkühlung.

H. Wald (2) erhielt aus *Paranitrodiphenyl* durch Natriumamalgam ein ziegelrothes Reductionsproduct, das, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, sich aus Anilin umkrystallisiren liefs und sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensivrother Farbe löste.

Nach P. Austen (3) entsteht *Alphatrinitrophenylmetanitro-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 248; Chem. Centr. 1876, 267. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 847 (Corresp.). — (3) Inauguraldissertation. Zürich 1876; vgl. diesen Bericht S. 388.

lin $NH\begin{cases}C_6H_4(NO_2)\\C_6H_2(NO_2)_3\end{cases}$ beim Kochen alkoholischer Lösungen von *rylchlorid* und *Metanitranilin* (Schmelzpunkt 110°) neben saurem Metanitranilin. Es bildet einen schweren, krystallinen, gelben Sand, der in heißem Wasser, in kochendem kohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, loroform kaum löslich ist. In verdünnten Säuren löst sich e Verbindung nicht; aus ihrer rothgefärbten Lösung in contrirter Schwefelsäure wird sie auf Zusatz von Wasser in lben Flocken abgeschieden. In Anilin, Amylalkohol, Acetyllorid ist die Verbindung löslich; aus letzterem krystallisirt e in weingelben Krystallen. Wässeriges Ammoniak löst sie icht mit scharlachrother Farbe. Concentrirte Lösungen der kalien zersetzen sie unter Ammoniakentwickelung. Der hmelzpunkt der sublimirbaren Verbindung liegt bei 205°, der starrungspunkt bei 175°. — Das für die besprochene Verbinng verwendete Pikrylchlorid wurde durch Erhitzen von 0 Thl. Pikrinsäure mit 100 Thl. Phosphorpentachlorid in nem hohen Becherglase erhalten.

M. Salzmann und H. Wichelhaus (1) erhielten *Trinaphtylendiamin* $(C_{10}H_6)_3N_2$ durch 3 bis 4-stündiges Erhitzen von je 1 Mol. *Naphtylamin, salzs. Naphtylamin und Nitronaphtalin* auf 190 bis 220° im geschlossenen Rohr :


$$2\,C_{10}H_7NH_2 + C_{10}H_7NO_2 = NH_3 + 2\,H_2O + C_{30}H_{18}N_2.$$

Der Salmiakaustritt erfolgt fast quantitativ; Nebenproducte entstehen nur in geringer Menge. Der resultirende schwarze Lack wird zerkleinert, mit heißem Wasser und dann, nach Zusatz von Kalilauge, mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Die rückbleibende Base wird in heißem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit Wasser gefällt. Zur Analyse wurde sie nochmals in Chloroform aufgenommen und dieses verdunstet. Sie enthält so 1 Mol. Wasser, welches sie bei 120 bis 125° langsam verliert. Die Base stellt ein amorphes, blauschwarzes Pulver dar, wel-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1107.

ches, unlöslich in Wasser und Aether, in warmem Benzol sich mit rother Farbe löst. Auf 180° an der Luft erhitzt, beginnt das Trinaphtilendiamin sich zu zersetzen. Das salzsaure Salz durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Chloroformlösung der Base, Verdunsten des Chloroforms und Waschen des Rückstandes mit heifsem Wasser erhalten, ist ein violettes, amorphes Pulver, leichter und mit schönerer Farbe als die Base in denselben Lösungsmitteln löslich. Beim Färben liefern Salz und Base rothviolette Töne. — Man kann das Trinaphtilendiamin auch durch Erhitzen der obigen Mischung in offenen Gefäfsen darstellen; die Reaction beginnt auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid bei 150°. — Ammoniak in die neue Base einzuführen oder von ihr abzuspalten gelang nicht.

A. Bernthsen (1) fügt einer früher (2) gegebenen Beschreibung des *Phenylacetamimids* Folgendes hinzu. Es ist eine starke Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht und annähernd bei 83 bis 89° schmilzt. Es kann weder aus Aether, noch aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden; letztere Lösungsmittel wirken unter Bildung von Ammoniak und Phenylacetamid auf dasselbe ein. Das Sulfat der Base bildet grofse, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Tafeln; auch das neutrale und saure Oxalat und das Nitrat sind krystallisirbar. Phenylacetamimid wurde auch durch *Entschwefelung* des *Phenylacethiamids* mittelst Bleiacetat oder Quecksilberchlorid in ammoniakalischer Lösung erhalten. Die Synthese aus *Benzylcyanid* und *Salmiak* mifslang; *Ammoniumacetat und Benzylcyanid* zersetzen sich nach dem Schema :



$$C_7H_7CN + C_2H_4O_2 . NH_3 = C_7H_7CONH_2 + C_2H_3O . NH_2.$$

Phenylacetmonophenylamimid $C_6H_5CH_2C{NC_6H_5 \atop NH_2}$ bildet kleine weifse Nadeln oder Blätter, welche bei 128 bis 129° schmelzen. Es sublimirt in langen Nadeln und ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Es ist eine starke

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 429. — (2) Phenylacediamin: Jahresber. f. 1875, 669.

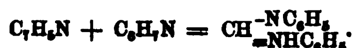
base. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von *salzs. Anilin* mit *Phenylacethiamid* am Rückflufskühler oder von *salzs. Anilin* mit *Benzylcyanid.* Auch durch Entschwefelung der gemischten alkoholischen Lösungen von Anilin und Phenylacethiamid mittelst *Jod* gelang es, obige Base zu erhalten. Die Salze dieser Base und auch die Platindoppelsalze derselben krystallisiren leicht. — *Phenylacetmonotolylamimid* $C_6H_5CH_2C^{NC_7H_7}_{NH_2}$, durch analoge Reactionen erhalten, krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen, welche bei 118 bis 119° schmelzen, bei höherer Temperatur sublimiren und welche sich in Wasser wenig, in Alkohol und Aether dagegen ungemein leicht lösen. Die Salze dieser Base krystallisiren gut. — Durch Einwirkung von Anilinchlorhydrat auf *Benzothiamid* oder auf *Benzonitril* erhielt Bernthsen neben dem in kaltem Wasser leicht löslichen Chlorhydrat von *Benzenylmonophenylamimid* $C_6H_5CH^{NC_6H_5}_{NH_2}$ das Chlorhydrat von *Benzenyldiphenylamimid* $C_6H_5CH(NHC_6H_5)NC_6H_5$, welches sich in kaltem Wasser fast nicht löst. Die erstere Base schmilzt bei 111 bis 112° und krystallisirt nur undeutlich in kleinen Blättchen, meist in körnigen Krusten; das Chlorhydrat krystallisirt nicht; das Oxalat bildet kleine Nadeln, das Nitrat Warzen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. Das Platinsalz hat die Zusammensetzung $(C_{13}H_{12}N_2, HCl)_2PtCl_4$. *Benzenyldiphenylamimid* (Schmelzpunkt 143·5 bis 144·5°) ist identisch mit der Base, welche Gerhardt (1) durch Behandeln des Einwirkungsproductes von Phosphorpentachlorid auf Benzanilid mit Anilin erhielt. Dieselbe Base entstand, wenn *Benzenylmonophenylamimid mit Anilinchlorhydrat* während fünf Stunden auf 240° erhitzt wurde. — *Benzenylmonotolylamimid* $C_6H_5C^{NC_7H_7}_{NH_2}$, Schmelzpunkt 99° bis 99·5°, und *Benzenylditolylamimid* $C_6H_5C^{NC_7H_7}_{NHC_7H_7}$, Schmelzpunkt 131 bis 132°, bilden sich leicht

(1) Jahresber. f. 1858, 319.

bei Einwirkung von *Benzonitril auf Toluidinchlorhydrat*. Ihre Löslichkeitsverhältnisse und die ihrer Salze entsprechen denen der betreffenden Phenylbasen.

Fafsbender (1) erhielt aus Acettoluidid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid *Acettoluidid-Imidchlorid*, $CH_3CClNC_7H_7$, einen krystallinischen, sehr zersetzlichen Körper. Daraus entstehen durch Behandeln mit Anilin oder Toluidin oder Naphtalin : *Aethenylphenyltolylamidin* $CH_3C{=NC_7H_7 \atop -NHC_6H_5}$, (weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 86 bis 88°), *Aethenylditolylamidin* $CH_3C(NC_7H_7)NHC_7H_7$ (Schmelzpunkt 117 bis 118°) und *Aethenylnaphtyltolylamin* $CH_3C(NC_7H_7)NHC_{10}H_7$. Durch Erhitzen geht das Imidchlorid in das salzs. Salz der *Base* $C_{18}H_{19}ClN_2$ über, welche bei 71 bis 72° schmilzt und bei etwa 130° sich unter Braunwerden und Bildung des salzs. Salzes einer neuen Base zersetzt.

W. Weith (2) fand, dafs *Cyanphenyl (Phenylcarbylamin) und Anilin* sich beim Erhitzen zu *Methenyldiphenyldiamin* vereinigen :



$$C_7H_5N + C_6H_7N = CH{-NC_6H_5 \atop =NHC_6H_5}.$$

Dasselbe krystallisirt, entgegen den bisherigen Angaben [Hofmann (3)] in langen, farblosen Nadeln, welche bei 135 bis 136° schmelzen und sich in heifsem Alkohol und Benzol sehr leicht lösen. In dieser Form wurde es auch aus Anilin und Chloroform gewonnen; das bei 127° schmelzende Rohproduct liefert bei öfterem Umkrystallisiren aus Weingeist und Ligroïn dieselben Nadeln. Bei längerem Erhitzen am Rückflufskühler zersetzt sich nur ein kleiner Theil des Methenyldiphenylamins in Anilin und Benzonitril; die Hauptmenge bleibt unverändert. — Methenyldiphenylamin bildet sich auch beim Erhitzen von *Anilin und Ameisensäure* am Rückflufskühler.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1214. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 454. — (3) Jahresber. f. 1858, 354.

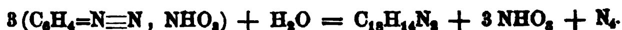
O. Cech (1) erhielt durch Einwirkung von *Anilin auf Chloralcyanidcyanat* (2) *Chloralmonoanilid* $CCl_3(NHC_6H_5)CHO$. Die Reaction geht unter Wärmeentwicklung und Blausäureabspaltung vor sich; die Flüssigkeit (das Cyanidcyanat löst sich in Anilin) erstarrt fast augenblicklich zu einem aus strahligen Krystallwarzen bestehenden Brei. Der Körper schmilzt bei 117°, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig; aus Aether-Alkohol erhält man ihn in grofsen, mefsbaren Tafeln (wegen Krystallmessungen sei auf die Abhandlung verwiesen). Säuren sind ohne Einwirkung auf das Chloralanilid; beim Kochen mit Alkalien liefert es Isonitril; beim Erhitzen sublimirt es, zum Theil unzersetzt, zum Theil bildet sich cyansaures Phenyl. — Chloralmonoanilid bildet sich auch, wenn zu einem Gemisch von *Chloralhydrat*, Kaliumcyanid und Kaliumcyanat *salzs. Anilin* beigefügt wird. — Wird Chloralcyanidcyanat mit Anilin im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 120° erhitzt, so bildet sich neben viel Salmiak ein dunkelrothes, unkrystallisirbares Harz.

D. Amato (3) hat nachgewiesen, dafs sich *Trichloräthylidendiphenyldiamin* $CCl_3CH(NHC_6H_5)_2$, sowohl in trockenem Zustand, als auch in Wasser suspendirt oder in Aether gelöst, mit einem Molekül Salzsäure zu einem krystallisirenden, unzersetzt flüchtigen Chlorhydrat vereinigt, dessen alkoholische Lösung mit Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag giebt. Das Monochlorhydrat schmilzt bei 196° und kann in trockenem Zustand noch ein weiteres Molekül Salzsäure aufnehmen, welches sich über 60° wieder abspaltet.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 337. — (2) Jahresber. f. 1875, 472. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 198 (Corresp.); vgl. Jahresber. f. 1872, 634.

Diazo- und Azoverbindungen.

Nach P. Griefs (1) tritt eine lebhafte Stickgasentwickelung ein und macht sich ein bittermandelölartiger Geruch bemerkbar, wenn man eine wässerige Lösung von *salpetersaurem Diazobenzol* mit einer kalt gesättigten Lösung von *Ferrocyankalium* versetzt, bis die Flüssigkeit eine bleibende grüne Farbe angenommen hat. Es scheidet sich eine hellgelbe Masse aus, die nach dem Trocknen eine braunrothe Farbe annimmt. Beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol scheidet sich die *Verbindung* $C_{18}H_{14}N_2$ in gelben Blättchen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle bei 150° schmelzen. Das alkoholische Filtrat wird auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Hierbei geht *Azobenzol* über, mit Spuren eines leicht flüchtigen, nach Bittermandelöl riechenden Körpers vermischt. Das abgepresste und umkrystallisirte Azobenzol zeigt den Schmelzpunkt 68°. Es ist nach der Gleichung entstanden : $2(C_6H_4N_2) + H_2 = C_{12}H_{10}N_2 + N_2$. Da *salpetersaures Diazobenzol* nicht *auf Benzol* reagirt, so spricht das Auftreten von Azobenzol gegen Kekulé's Formel $C_6H_5N{=}N{-}NO_3$ für den ersteren Körper. — Bei der Destillation im Dampfstrom bleibt ein rothbraunes Oel zurück, das durch Alkohol von Spuren der Verbindung $C_{18}H_{14}N_2$ getrennt werden kann. Diese Verbindung, welche das Hauptproduct der Reaction ist, läfst sich unzersetzt verflüchtigen; ihr Dampf hat den Geruch des Azobenzols. In kaltem Alkohol ist sie schwer, in Wasser nicht löslich. Von Aether und concentrirter Schwefelsäure wird sie leicht, von letzterer mit tiefbraunrother Farbe aufgenommen. Gegen Alkalien verhält sie sich neutral; Zinn und Salzsäure führen sie in eine weifse Base über. Die Verbindung entsteht wohl nach der Gleichung :



$$3(C_6H_4{=}N{\equiv}N, NHO_3) + H_2O = C_{18}H_{14}N_2 + 3 NHO_3 + N_4.$$

Durch Kekulé's Formel für Diazobenzol ist ihre Bildung kaum erklärbar.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 132.

Nach P. Griefs (1) bildet sich *Phenoldidiazobenzol* (2), wenn eine Lösung von *Phenoldiazobenzol* (2) in Kalilauge mit wässerigem salpetersaurem Diazobenzol versetzt wird, als braunrother Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Die Vereinigung erfolgt nach der Gleichung :



$$C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_4N_2 = C_{18}H_{14}N_4O.$$

Phenoldiazobenzodiazotoluol $C_{19}H_{16}N_4O$ entsteht, wenn eine Lösung von Phenoldiazobenzol in Kalilauge mit dem gleichen Molekül salpeters. Diazotoluols (aus Paratoluidin) versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle wird es in braungelben Wärzchen vom Schmelzpunkt 110° erhalten. Seine Eigenschaften stimmen mit denen des Phenoldidiazobenzols überein.

Derselbe (3) behandelt zur Darstellung von salpetersaurer *Orthodiazobenzoësäure* ein breiartiges, durch Eis gekühltes Gemisch von salpetersaurer Orthoamidobenzoësäure und Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, so lange mit salpetriger Säure, bis diese im Ueberschufs vorhanden und bis vollständige Lösung eingetreten ist. Durch Alkohol und Aether wird die neue Verbindung in weifsen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln oder Prismen abgeschieden, die sich sehr leicht in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol lösen und die beim Erhitzen heftig explodiren. Durch Kochen mit Wasser werden sie in Salicylsäure, Stickstoff und Salpetersäure zerlegt. Wird salpetersaure Orthodiazobenzoësäure in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Alkohol und Aether versetzt, und wird diese Operation mit den sich ausscheidenden Krystallen einigemal wiederholt, so erhält man lange weifse Nadeln von *halb-salpetersaurer Orthodiazobenzoësäure* $2(C_7H_4N_2O_2), NHO_3$, welche identisch ist mit der Diazosalylsalpetersäure (4). — *Schwefelsaure Metadiazobenzoësäure*, welche auf ähnliche

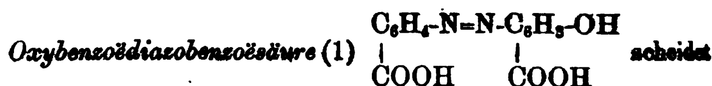
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 627. — (2) Jahresber. f. 1864, 435; f. 1870, 749 u. 779. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1653. — (4) Jahresber. f. 1861, 413, 414.

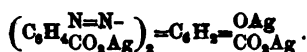
Weise wie die eben beschriebene Orthosäure aus der Metamidobenzoësäure dargestellt wird und die durch Filtration der Mutterlauge vor Fällung mit Alkohol-Aether von der dabei zugleich entstehenden schwer löslichen salpetersauren Metadiazobenzoësäure getrennt werden kann, bildet lange schmale Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen und beim Erhitzen verpuffen. Durch Lösen derselben in möglichst wenig Wasser, Fällen der Lösung mit Alkohol-Aether und durch fünfmalige Wiederholung der Operation mit den sich ausscheidenden Krystallen erhält man *Zweifünftel schwefelsaure Metadiazobenzoësäure* $5(C_7H_4N_2O_2)\,2\,SO_4H_2$ in kleinen nadelförmigen Krystallen. Durch Kochen mit Wasser bildet sich aus dieser Verbindung *Salicylsäure*. Ihren Gehalt an Schwefelsäure noch weiter zu vermindern gelang nicht. — Griefs hält durch die Existenz dieser Verbindungen mit anormalem Säuregehalt die Kekulé'sche Formel für salpetersaure Diazobenzoësäure $C_7H_5N_2O_2, NO_3$ für widerlegt. Er giebt jenen Substanzen die Formeln $5\left(\begin{matrix}C_6H_3{=}N_2\\ |\\ COOH\end{matrix}\right), NHO_3$ und $5\left(\begin{matrix}C_6H_3{=}N_2\\ |\\ COOH\end{matrix}\right)2\,SO_4H_2$. (Wegen der Formel $\begin{matrix}C_6H_4{-}N_2\\ \lfloor COO \diagup\end{matrix}$ vgl. Griefs (1)]. — Trägt man in eine kalte concentrirte Lösung von 2 Thl. schwefligsaurem Kali nach und nach 1 Thl. mit Wasser verriebene salpetersaure *Metadiazobenzoësäure* ein (1), erwärmt dann die Lösung einige Minuten gelinde und versetzt sie darauf mit überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten *diazobenzoësulfonsaures Kalium* $C_7H_4N_2O_2, SHKO_3$ ab, welches durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, in hellgelben langen schmalen Blättchen erhalten wird. Wird dieses Salz mit

(1) Jahresber. f. 1861, 417. [Die Formel $\begin{matrix}C_6H_4{=}N_2\\ \lfloor COO \diagup\end{matrix}$ ist durch die Existenz des Aethers $\begin{matrix}C_6H_3N_2\\ |\\ CO_2C_2H\end{matrix}{}_5HNO_3$ ausgeschlossen.]

Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinn darauf durch Schwefelwasserstoff entfernt, die bis zur Krystallisation eingedampfte Lösung aufangs mit Ammoniak, später mit Essigsäure übersättigt, so scheidet sich *Hydrodiazobenzoësäure (Hydrazibenzoësäure)* $C_7H_8N_2O_2$ in bräunlichen Krystallen ab. Gereinigt krystallisirt sie in schwachgelblichen Blättchen, die bei 186° unter Zersetzung schmelzen. Die Säure ist geschmack- und geruchlos. In Wasser und Alkohol ist sie wenig löslich, in Aether unlöslich; sie zeigt stark saure Reaction. (Vgl. E. Fischer, diesen Bericht, Hydrazine). *Salzsaure* Hydrodiazobenzoësäure, $C_7H_8N_2O_2$, HCl, ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer, noch schwerer in Salzsäure löslieh. Sie krystallisirt in weifsen Nadeln oder Blättchen. Hydrodiazobenzoësaures *Baryum*, $(C_7H_7N_2O_2)_2Ba + 4\,H_2O$, krystallisirt in kleinen, in Wasser sehr leicht löslichen Warzen. — Die Hydrodiazobenzoësäure zeigt ähnliche Reactionen wie das Phenylhydrazin (1). Sie reducirt Fehling'sche Lösung. Durch salpetrige Säure wird aus ihr jedoch direct *Diazobenzoësäureïmid* $C_6H_3{}^{N_3.NH}_{COOH}$ gebildet. Wenn man salpetersaures *Diazobenzol* und *Hydrodiazobenzoësäure* oder salpetersaure *Diazobenzoësäure* und *Phenylhydrazin* zusammenbringt, so entstehen Diazobenzoësäureïmid, *Diazobenzolimid*, Amidobenzoësäure und Anilin. — Behandelt man diazobenzoësulfonsaures Kalium mit Zink und Essigsäure und fällt darauf das Zink mit Schwefelwasserstoff aus, so krystallisirt aus dem eingeengten Filtrat *hydrodiazobenzoësulfonsaures Kalium* $C_7H_4N_2H_2$, $SHKO_3$ in kleinen, in heifsem Wasser leicht löslichen Warzen aus. Dieses Salz spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure unter Wasseraufnahme in *Hydrodiazobenzoësäure* und Schwefelsäure, beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Benzoësäure, Stickstoff und schweflige Säure.

(1) Jahresber. f. 1875, 705.

Oxybenzoëdiazobenzoësäure (1)  scheidet sich nach Griefs (2) in fast theoretischer Menge ab, wenn eine Lösung von Oxybenzoësäure in Kalilauge mit einer wässerigen Lösung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure und dann mit Salzsäure versetzt wird. — *Oxybenzoësäuredidiazobenzoësäure* wird erhalten durch Einwirkung von schwefelsaurer Diazobenzoësäure auf eine alkoholische Lösung der vorigen Verbindung. Ihr Silbersalz hat die Formel :



Auch *Diazodinitrophenol* und *Diazophenylschwefelsäure* (aus Sulfanilsäure) vereinigen sich mit Phenol und mit Oxysäuren zu Doppelsäuren. Diazophenylschwefelsäure liefert mit Anilin eine Diazoamidoverbindung und mit Metalloxyden Salze, aus denen sie durch Essigsäure wieder abgeschieden wird.

Nach E. Fischer und O. Fischer (3) giebt das *Diazorosanilin* eine *Verbindung mit Goldchlorid* von der Formel $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3\,AuCl_3 + H_2O$. Dieselbe wird als hellgelber flockiger krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Diazorosanilinchlorid zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung von überschüssigem Goldchlorid giebt. Sie läfst sich, ohne sich zu zersetzen, mit Wasser, Alkohol und Aether auswaschen und wird zur Analyse im Vacuum getrocknet. Beim längeren Aufbewahren im letzteren bräunt sich die Substanz oberflächlich; an feuchter Luft nimmt sie ihre gelbe Farbe wieder an. Beim Erhitzen für sich verpufft das Salz, mit Wasser wird aus ihm aller Stickstoff in Gasform eliminirt. Unter den so entstehenden schmutzigen Reactionsproducten liefs sich Rosolsäure nicht nachweisen; dieselbe wird wohl im Entstehen durch das Goldchlorid oxydirt, wofür das Auftreten von beträchtlichen Quantitäten Goldchlorürs spricht. — Für das

(1) Jahresber. f. 1870, 690. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 629. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 891; Monit. scientif. [3] 6, 1147.

Platindoppelsalz, welches in derselben Weise wie das Goldsalz dargestellt wurde, fanden Sie die Formel $(C_{20}H_{18}N_6Cl_3)_2 + 3 PtCl_4 + 8 H_2O$. Beim Kochen mit Wasser entweicht aus ihm aller Stickstoff in Gasform und der Rückstand enthält reichliche Mengen von Rosolsäure. Nach diesen Versuchen geben E. Fischer und O. Fischer dem *Diazorosanilinchlorid* die Formel $C_{20}H_{15}(N_2Cl)_3$. — *Diazohydrocyanrosanilingoldchlorid* hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}(CN)N_6Cl_3 + 3 AuCl_3$. Beim Kochen mit Wasser werden aus demselben 6 Atome Stickstoff gasförmig ausgeschieden. Beim Zersetzen des *schwefelsauren Diazohydrocyanrosanilins* mit Wasser entstand ein hellgelb bis braun gefärbtes Product, welches zum gröfsten Theil aus *Hydrocyanrosolsäure* bestand. Aus diesen Daten folgt, dafs Hydrocyanrosanilin ein Triamin $C_{10}H_{14}(CN)(NH_2)_3$ ist und aus dem Rosanilin durch Anlagerung von Blausäure an den Kohlenwasserstoffcomplex entsteht. — Aus diesen Diazoverbindungen durch Zersetzen mit Alkohol den entsprechenden Kohlenwasserstoff darzustellen, gelang nicht. — *Diazoleukanilinchlorid,* auf die gewöhnliche Weise erhalten, bildet eine hellgelbe klebrige Masse, welche mit Goldchlorid das Salz $C_{20}H_{15}N_6Cl_3 + 3 AuCl_3 + H_2O$ bildet. Das Chlorid löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe; beim Kochen der Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung eines schmutzigbraunen, nur zum Theil in Kalilauge löslichen Niederschlags. Zur Darstellung des entsprechenden Kohlenwassersoffs eignet sich die einmal abgeschiedene, in Alkohol schwer lösliche Diazoverbindung nicht mehr; denselben erhält man jedoch nach folgender Methode [vgl. Liebermann und Scheiding (1)] : 300 g Leukanilin werden in 1500 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, diese Lösung in Portionen von je 40 g mit salpetriger Säure behandelt und, nachdem der Ueberschufs der letzteren durch einen kräftigen Luftstrom verdrängt war, in je 250 g siedenden Alkohols langsam eingetragen. Die vereinigten Flüssigkeitsmengen werden nach Neu-

(1) Jahresber. f. 1875, 690.

tralisation der Schwefelsäure auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft, mit Wasser stark verdünnt und das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen; nach dem Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner öliger Rückstand, der durch Natronlauge von Sulfosäuren und phenolartigen Körpern befreit wird; bei der Destillation des abermals mit Aether ausgezogenen Productes geht der gröfste Theil oberhalb der Thermometergrenze über (85 g); in der Retorte bleibt ein geringer kohliger Rückstand. Nach der vollständigen Entwässerung mit Natrium und zweiter Rectification der gewonnenen Flüssigkeit erhält man 55 g eines hellgelben schweren Oeles von schwach blauer Fluorescenz, welches in einer Kältemischung sich nur verdickte, indessen, aus einer heifs gesättigten Lösung in Methylalkohol abgeschieden, nach Verlauf einiger Tage krystallinisch erhalten wird; die eingedampften Mutterlaugen krystallisiren theilweise erst nach monatelangem Stehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird der so gewonnene *Kohlenwasserstoff* ($C_{20}H_{18}$) in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten, welche bei 58° schmelzen und weit über 360° vollständig unzersetzt sieden. In Aether, Benzol und Ligroïn sind dieselben leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; ihre Krystallisationsfähigkeit ist eine geringe. Mit rauchender Salpetersäure und mit Brom in Eisessiglösung behandelt liefert dieser Kohlenwasserstoff feste, schlecht krystallisirende Nitro- und Bromderivate. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus ihm ein bei 143° erweichendes, bei 148 bis 149° schmelzendes *Keton* $C_{20}H_{16}O$, welches aus heifsem Ligroïn in farblosen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt. Durch weitere Oxydation scheint dasselbe vollständig zersetzt zu werden. — Bezüglich obiger Mittheilung macht K. Zulkowsky (1) auf eine frühere (2) Abhandlung aufmerksam, in welcher Er eine Theorie der Theerbasen und der Rosolsäuren gegeben, die durch die Versuche von E. und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1078. — (2) Jahresber. f. 1869, 698.

O. Fischer bestätigt wird. Zugleich theilt Er einige Modificationen dieser Theorie mit.

F. Palm (1) hat *schwefelsaures β-Diazonaphtalin* dargestellt. Dasselbe bildet feine, schwachgelb gefärbte, explosive Nadeln. Beim Kochen mit Wasser giebt es neben geringen Mengen eines rothen Farbstoffes *β-Naphtol* (2). Das schwefelsaure β-Diazonaphtalin giebt mit Bromwasser behandelt ein Perbromid, welches sich in gelben krystallinischen Flocken abscheidet und welches beim Kochen mit Alkohol *β-Monobromnaphtalin* liefert. Aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt bildet dieses weifse glänzende Blättchen, welche bei 68° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Es ist in Kalilauge und Wasser unlöslich; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst es sich leicht; mit Oxydationsmitteln giebt es keine Farbenreaction. — Durch Erhitzen von salzsaurem β-Diazonaphtalin mit rauchender Salzsäure entsteht neben einem rothen Farbstoff *β-Chlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 61°. — Palm macht darauf aufmerksam, dafs die Schmelzpunkte der β-Substitutionsproducte des Naphtalins im Allgemeinen höher liegen, als die der α-Substitutionsproducte.

Nach A. Ladenburg (3) entsteht beim Behandeln einer sehr verdünnten wässerigen, durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von *Parametatoluylendiamin* mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit *Amidoazotoluylen* $C_7H_7N_3$. Nachdem die Kaliumnitritlösung tropfenweise zugegeben worden ist, erhitzt man zum Kochen, filtrirt von einer geringen Menge schwarzen Theers ab und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterläfst der Aether ein braunes Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Toluol erhält man Amidoazotoluylen in grofsen Prismen, welche 18 Proc. Krystalltoluol enthalten, bei 83° schmelzen und bei 323° fast ohne Zersetzung destilliren. Sie sind leicht löslich in Alkohol,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 499. — (2) Jahresber. f. 1869, 486; dieser Bericht S. 403. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 219.

Chloroform und heifsem Wasser, schwerer löslich in Aether und heifsem Benzol. Amidoazotoluylen ist eine schwache Base; ihr *Chlorhydrat* bildet mit Platinchlorid ein in goldgelben Prismen krystallisirendes Salz der Formel $(C_7H_7N_3HCl)_2PtCl_4$. Das Chlorhydrat sowohl wie das *Sulfat* krystallisiren; beide werden schon durch Wasser zerlegt. Das Amidoazotoluylen verändert sich weder beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, noch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. — Das Griefs'sche *Phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 99°, welches eben so wie das Parametatoluylendiamin die beiden Amidogruppen in der Orthostellung enthält, verhält sich gegen salpetrigsaures Kalium diesem Körper analog und liefert damit *Amidoazophenylen*, $C_6H_5N_3$, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzoltoluol gereinigt weifse perlmutterglänzende Nadeln bildet vom Schmelzpunkt 98·5°. — Bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf schwefelsaures *Paraorthotoluylendiamin* entsteht ein bei 99° schmelzender Körper.

Nach R. Anschütz und G. Schultz (1) liefert in Aether, Benzol oder Toluol gelöstes *Parabromanilin* (Schmelzpunkt 63°) beim Behandeln mit Natrium *Azobenzol* und nicht Benzidin [Glaser (2)].

Bogdanoff (3) hat bei Einwirkung von *Antimonchlorür auf Azobenzol* eine schwarze metallglänzende amorphe Masse erhalten, die sich in Weingeist und Wasser mit kirschrother Farbe löst. Azophenylen entstand nicht.

V. Meyer (4) giebt zur *Darstellung gemischter Azoverbindungen* aus Amido- und Nitrokörpern (5) folgende fast allgemein gültige Vorschrift: Das Amin wird in zwei Aequivalenten verdünnter Salpetersäure gelöst, sodann demselben die verdünnte Lösung von Kaliumnitrit zugesetzt und darauf die frisch bereitete Auflösung des Nitroalkyls in 1 Aeq. Aetzkali, die gleichfalls mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1398. — (2) Zeitschr. f. Chem. [2] 1866, 310. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1598 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 530 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 384. — (5) Jahresber. f. 1875, 701.

Wasser verdünnt wurde, zugegossen. Zur Mischung, die so verdünnt sein muſs, daſs auf 8 g des Nitroalkyls im Ganzen $^1/_2$ bis 1 l Flüssigkeit gewonnen werden, setzt man Kalilauge, welche den gebildeten Azokörper, sofern er noch saure Eigenschaften besitzt, mit intensiv rother Farbe löst, filtrirt nun und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Die reinen Azoverbindungen fallen als gefärbte Niederschläge aus; sie werden gewaschen und passend umkrystallisirt. Weniger glatt verläuft die angegebene Reaction bei Körpern, die sehr leicht Diazoamidoverbindungen bilden (Amidobenzoësäure). — *Azonitropropylphenyl*, aus *salpetersaurem Diazobenzol und primärem Nitropropankalium* dargestellt, $CH_3CH_2CH\begin{cases}NO_2\\N_2.C_6H_5\end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in dunkelorangefarbenen breiten Nadeln, die bei 98 bis 99° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv rother, in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs violettrother Farbe auf. — Versetzt man nach J. Barbieri (1) die Lösung von *Nitroäthylazophenyl* (2) in Kalilauge mit starker Natronlauge, so scheidet sich das Salz $C_6H_5.N_2.C\begin{cases}CH_3\\Na\\NO_2\end{cases}$ als orangefarbener, aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag aus, der durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. — *Nitroäthylazoparatolyl*, $CH_3C_6H_4N_2.C_2H_4.NO_2$, aus Paratoluidin und Nitroäthan nach der Methode von V. Meyer (3) erhalten, bildet orangerothe Prismen, die einen charakteristischen Stahlglanz zeigen und bei 133° unter Gasentwickelung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure gelöst giebt die Substanz eine fuchsinrothe, rasch miſsfarbig werdende Lösung. Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren. In Alkalien ist sie mit rother Farbe löslich; die wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Mercuronitrat einen gelben, mit Silbernitrat

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 386. — (2) Jahresber. f. 1875, 701. — (3) Siehe oben diese Seite.

einen rothbraunen, bald schwarz werdenden, mit Kupfersulfat oder Zinkchlorid einen gelben Niederschlag. — *Nitroäthylazoorthotolyl* (1) krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. Beim Abscheiden aus noch nicht ganz reinen Salzlösungen wird es leicht harzig. Das *Natronsalz* $C_9H_{10}NaN_3O_2$, wie oben angegeben dargestellt, bildet goldglänzende Flitter. Die Niederschläge, welche es mit den Salzen schwerer Metalle giebt, gleichen denen der Paratolylverbindung; das Silbersalz ist lebhafter roth gefärbt. — Lösungen von *Nitroäthylazophenyl* in wässerigem Ammoniak hinterlassen beim Verdunsten diese Verbindung, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von 9·53 bis 10·32 Proc. Stickstoff zersetzt und durch Schwefelammonium reducirt wird. — F. Hallmann (2) stellte aus *Metanitranilin* und *Nitroäthan* nach der oben gegebenen Methode *Nitroäthylazometanitrophenyl* $C_2H_4NO_2 . N_2 . C_6H_4NO_2$ dar. Dasselbe bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich in heifsem Alkohol leicht und in Alkalien mit rother Farbe löst. Das Natriumsalz, ein orangefarbener Niederschlag, ist schwer löslich. Seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen dunkelbraunrothen, mit Kupfersulfat einen grünlichgelben, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Nitroäthylazometanitrophenyl wird durch gelindes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. 1·12) zu einer unbeständigen *Base* reducirt, deren Chlorhydrat beim Eindampfen seiner Lösung sich zersetzt. Ein *Zinndoppelsalz* $C_8H_{16}N_4Cl_2 + SnCl_4$ erhält man als weifsen krystallinischen Niederschlag, wenn die durch Eis gekühlte Reductionsflüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit rauchender Salzsäure im Vacuum getrocknet. — Die zur Darstellung obiger Verbindung nöthige Lösung von salpetersaurem *Diazonitrobenzol* erhält man, wenn die Lösung von Metanitranilin

(1) Die Lösung von Orthodiazotoluol mufs vor dem Zusatz der Nitroverbindung filtrirt werden. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 389.

in 2 Aeq. Salpetersäure mit Kaliumnitrit versetzt und von dem entstehenden hellgelben Niederschlag abfiltrirt wird. Dieser hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_5O_4$; er bildet ein zartes, sehr elektrisches Pulver, welches in Alkohol schwer, in Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. fast gar nicht löslich ist und welches bei 175 bis 176° unter Zersetzung schmilzt. Es ist indifferent gegen Säuren und Alkalien; selbst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° wird es nicht verändert. Dieser Körper ist wahrscheinlich *Dinitroamidoazobenzol* $C_6H_4(NO_2)\text{-}N_2\text{-}C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases}$; sehr leicht bildet er sich, wenn auf 2 Mol. Nitranilin in alkoholischer Lösung 1 Mol. salpetrige Säure (Kaliumnitrit) reagirt (1). — *Nitroäthylazobenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\N_2C_2H_4NO_2\end{cases}$ (aus Amidobenzoësäure und Nitroäthankalium) läſst sich nach H. Wald (2) nicht von der gleichzeitig entstehenden Diazoamidobenzoësäure trennen. — *Nitroäthylazoparabromphenyl* $C_2H_4NO_2N_2C_6H_4Br$ bildet ziegelrothe, glänzende Kryställchen, die, rasch erhitzt, bei 135 bis 138° unter Zersetzung schmelzen. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7BrN_3O_2K$ besteht aus rothen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Seine Lösung gieht mit Silbernitrat einen tief orangefarbenen, schnell schwarz werdenden, mit Bleiacetat einen hellrothen, mit Kupfersulfat einen grüngelben Niederschlag.

S. Gabriel (3) hat *Metazoxydibrombenzol* durch Erhitzen von 13 Thl. *Metabromnitrobenzol* (Schmelzpunkt 63°) (4), 50 Thl. Alkohol (circa 90 procentig) und 8 Thl. Aetzkali dargestellt. Nach beendeter Reaction wird noch $^1/_2$ Stunde gekocht, sodann der Alkohol abdestillirt, die rückbleibende braunrothe Krystallmasse durch Waschen mit Wasser oder Alkohol von einem rothen Farbstoff befreit und aus heiſsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle oder besser aus siedendem, Salpetersäure enthalten-

(1) *Amidobenzoësäure* verhält sich ähnlich wie Nitranilin. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 393. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1405. — (4) Griefs, Jahresber. f. 1866, 456; Wurster und Grubenmann, Jahresber. f. 1874, 375.

dem Eisessig umkrystallisirt. Metazoxydibrombenzol, $C_{12}H_8Br_2N_2O$, bildet hellgelbe breite Prismen, die bei 111 bis 111·5° schmelzen und sich in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol lösen. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tiefgelbe, beim Erwärmen blutrothe Lösung. — *Metahydrazodibrombenzol* (1), durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium aus voriger Verbindung dargestellt, $C_{12}H_{10}Br_2N_2$, bildet weiſse oder schwach röthlich gefärbte dicke Prismen oder feine Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 109° und ist in Aether, Benzol, warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol leicht löslich. Es ist unzersetzt flüchtig und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. — *Hydrazodibrombenzol* vom Schmelzpunkt 130° gehört der Parareihe an. — *Azodibrombenzol* $C_{12}H_8Br_2N_2$, aus Metahydrazodibrombenzol dargestellt durch Oxydation mit Eisenchlorid, krystallisirt in feinen Nadeln mit schiefer Endfläche, die bei 125·5° schmelzen; es ist leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Nitrobenzol, schwer in Alkohol löslich. Es ist unzersetzt flüchtig. Derselbe Körper entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung von Hydrazodibrombenzol mit Thierkohle. — Wird Hydrazodibrombenzol so lange mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis auf Zusatz von Wasser völlige Lösung erfolgt und die durch Thierkohle entfärbte Lösung mit Ammoniak übersättigt, so bildet sich *Metadibrombenzidin* $C_{12}H_{10}N_2Br_2$. Dasselbe stellt weiſse, rhombenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 151·5 bis 152° dar, die in heiſsem Alkohol, in Aether, Benzol, Nitrobenzol leicht, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Die Krystalle verflüchtigen sich beim Erhitzen unter geringer Bräunung. Das *Chlorhydrat* $(C_{12}H_{10}N_2Br_2)$, 2 HCl bildet weiſse Krystallschuppen; das *Platinsalz* hat die Formel $[(C_{12}H_{10}N_2Br_2)_2, 2\,HCl]PtCl_4$. — *Parazoxydijodbenzol* $C_{12}H_8J_2ON_2$, stellt man durch Erhitzen von 10 Thl. *Jodnitrobenzol* (2) vom Schmelzpunkt 172°, 16 Thl. Aetzkali und 100 Thl. Alkohol dar. Es krystallisirt in hellgel-

(1) Jahresber. f. 1873, 724; f. 1864, 527. — (2) Jahresber. f. 1866, 457.

[..]m Platten und Schuppen, schmilzt bei 199 bis 199·5° und ist [..]st unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Alkohol, sowie [..] Eisessig und Aether. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitro[..]enzol löst es sich leicht. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. des [..]ngewandten Jodnitrobenzols. Mit alkoholischem Schwefelam[..]onium 1 Stunde im geschlossenen Rohr bei 100° erwärmt, bil[..]let es *Parahydrazodijodbenzol*, welches in weifsen oder schwach [..]elben Blättchen und platten Nadeln krystallisirt. Es ist leicht [..]slich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden, weil er mit [..]er Schnelligkeit des Erhitzens steigt und bei langsamem Er[..]hitzen die Verbindung sich vor dem Schmelzen schwärzt. Er [..]iegt über 100°. Mit Salzsäure gekocht zersetzt sich die Verbindung unter Jodabscheidung. Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid oder Thierkohle entsteht *Parazodijodbenzol*, welches in röthlichen Schuppen vom Schmelzpunkt 237° krystallisirt. Diese Verbindung ist schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol löslich. Man erhält sie auch, wenn man *Azoxydijodbenzol* in warmer concentrirter Schwefelsäure löst, die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Nadeln mit Wasser behandelt, den entstandenen braunen Niederschlag mit Benzol auszieht und dieses verdunstet. Die Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Hinterlassung einer Spur Kohle. — *Metazoxydijodbenzol*, aus 10 Thl. Jodnitrobenzol (1) (Schmelzp. 56°), 50 Thl. Alkohol und 8 Thl. Aetzkali erhalten, bildet platte gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen völlig verflüchtigen; sie sind in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich und gleichfalls leicht löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — *Metahydrazodijodbenzol* schmilzt bei 89 bis 90°, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und zersetzt sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. — *Metazodijodbenzol* krystallisirt in orangerothen Nadeln mit schiefer Endfläche und schmilzt bei 150°. Es ist in Alkohol schwer,

(1) Jahresber. f. 1866, 457.

in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich. — Aus *Orthobromnitrobenzol* konnte bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge ein krystallinisches Product nicht erhalten werden.

V. Griefsmayer (1) hat durch Erhitzen von *salzs. Anilin mit Azobenzol* in geschlossenem Rohr wahrscheinlich *Azotriphenylblau* ($C_{18}H_{15}N_3$) und *Hydrazotriphenylroth* ($C_{18}H_{17}N_3$) dargestellt. Das erstere besteht aus beinahe schwarzen, kupferroth glänzenden krystallinischen Körnchen, die sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe lösen; das letztere bildet violett-schwarze Körnchen, deren alkoholische Lösung violett-roth gefärbt ist. Der blaue Körper geht durch Wasserstoffaufnahme in den rothen über; Griefsmayer nennt diese Substanzen *Chamäleïnroth* und *Chamäleïnblau*. Durch Auflösen des Chamäleïnroth in verdünnter Schwefelsäure erhält man eine blaugrüne, karminroth fluorescirende Lösung von *Chamäleïngrün*.

E. Fischer (2) zeigt, dafs die Verbindung, welche Zotta (3) durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf *Diäthylharnstoff* erhielt, sich reiner darstellen läfst, wenn man überschüssige *salpetrige Säure* in die ätherische Lösung des Harnstoffs leitet. Der Aether wird bei sehr niederer Temperatur verdunstet; das rückbleibende Oel wäscht man mit Wasser, löst es wieder in Aether, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und verdunstet abermals. Der ölige Rückstand setzt bei längerem Stehen in der Kälte und im Vacuum gut ausgebildete, klare Tafeln ab, welche bei 5° schmelzen; die ganze Masse zum Erstarren zu bringen gelang nicht. Die Substanz ist *Nitrosodiäthylharnstoff* $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_2H_5.NO}{NHC_2H_5}$; gegen Säuren und Alkalien ist sie indifferent, beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure bildet sie Liebermann'sche Farbstoffe (4). Dieser Harnstoff wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure zu *Di-*

(1) Pogg. Ann. 159, 531, 524. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 111. — (3) Jahresber. f. 1875, 714. — (4) Jahresber. f. 1874, 454.

äthylhydrazinharnstoff reducirt. Die Reduction, bei der die Temperatur 20 bis 25° nicht übersteigen darf, ist beendet, wenn die Flüssigkeit durch Salzsäure und Wasser nicht mehr getrübt wird. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, mit Kalilauge unter Abkühlen versetzt und die Hydrazinverbindung mit Aether mehrmals extrahirt; beim Verdampfen des letzteren bleibt ein farbloser Syrup, welcher alkalisch reagirt und Fehling'sche Lösung, sowie Platinchlorid in kalischer Lösung beim Erwärmen reducirt. Der Diäthylhydrazinharnstoff ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; beim Kochen mit Wasser wird er nicht verändert; bei stärkerem Erhitzen zersetzt er sich fast ohne Verkohlung. Das *Chlorhydrat* wird am besten erhalten durch Ansäuern der alkoholischen Lösung des Harnstoffs mit rauchender Salzsäure; auf Zusatz von Aether fällt das Salz $C_5H_{13}N_3O$, HCl in feinen weifsen Nadeln aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht, weniger in concentrirter Salzsäure lösen und sich beim Erhitzen zersetzen. Das *Chloroplatinat* $(C_5H_{14}N_3OCl)_2PtCl_4$ scheidet sich in schönen gelben Nadeln aus, wenn zu einer mit überschüssigem Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats Aether zugefügt wird. — Durch Alkalien, glatter durch Erhitzen mit 3 bis 4 Thl. Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad, wird der Harnstoff unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Aethylamin und *Aethylhydrazin* $C_2H_5NH . NH_2$ zersetzt. Das *Dichlorhydrat* des letzteren, $C_2H_5NHNH_2$, 2 HCl, krystallisirt beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln aus und kann durch Waschen mit rauchender Salzsäure leicht rein erhalten werden. Dieses Salz giebt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad Salzsäure ab und verwandelt sich wahrscheinlich in das *Monochlorhydrat*, welches zerfliefslich ist und geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt. Die freie Base, Aethylhydrazin, ist flüchtig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und riecht ammoniakalisch. — *Aethylphenylharnstoff* (1) giebt ein wohl charakterisirtes

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 881.

Nitrosamin, welches durch Salzsäure in Anilin und *Aethylhydrazin* gespalten wird. Diese Methode eignet sich sehr gut zur Darstellung von letzterer Verbindung. — Auf Bemerkungen von H. Kolbe (1) über die *Constitution der Hydrazinbasen* sei verwiesen.

E. Fischer (2) theilt Weiteres über Hydrazinverbindungen (3) mit. Nach Ihm läſst sich in *Mono-* und *Diphenylharnstoff* eine Nitrogruppe nicht einführen. Die erstere Verbindung wird durch salpetrige Säure vollkommen zersetzt, die letztere dagegen kaum angegriffen. — Während die gewöhnlichen Salze des *Diazobenzols* durch Reductionsmittel vollkommen zerstört werden, werden *Diazoamidobenzol* und *Diazobenzoldiäthylamid* (4) in alkoholischer Lösung durch Zink und Essigsäure glatt in *Phenylhydrazin* (5) und Anilin resp. Diäthylamin umgesetzt; Zwischenproducte von der Formel $C_6H_5(NH)_3C_6H_5$ wurden nicht beobachtet. — Behandelt man das rohe, durch Zersetzen von phenylhydrazinsulfons. Natrium mit Salzsäure erhaltene *Phenylhydrazinchlorhydrat*, nachdem es in der zehnfachen Menge heiſsen Wassers gelöst und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, mit überschüssigem *Kaliumnitrit*, so scheidet sich sofort *Diazobenzolimid* als dunkelbraunes Oel ab, dessen vollständige Abscheidung durch langsames Erhitzen am Rückfluſskühler bis zum Sieden und zu der Beendigung der Gasentwicklung bewirkt wird. Das Diazobenzolimid wird mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand 1 bis 2 mal mit Wasserdämpfen destillirt. Die Ausbeute beträgt circa 50 Proc. vom Gewicht des angewandten Anilins. — *Phenylhydrazin* und *Schwefelkohlenstoff* vereinigen sich zu *phenylsulfocarbazins. Phenylhydrazin* $C_6H_5 . N_2H_2 . CS . SH . C_6H_5N_2H_3$. Dieses Salz löst sich in alkoholischem Kali; Schwefelsäure fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung die freie *Phenylsulfocarbazinsäure* in weiſsen,

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 315. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 880. — (3) Jahresber. f. 1875, 703. — (4) Jahresber. f. 1875, 695. In dieser von Fischer angeführten Abhandlung werden nur Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzoläthylamid beschrieben. — (5) Jahresber. f. 1875, 705.

oder schwach bläulich gefärbten, glänzenden Blättchen, die sich in Alkalien leicht lösen und mit Phenylhydrazin obiges Salz regeneriren. Die *Salze* sind schlecht charakterisirte Verbindungen; die in Aceton gelöste Säure giebt mit Bleiessig einen rothgelben Niederschlag unbestimmter Zusammensetzung. Auch die freie Säure ist sehr unbeständig; beim Erwärmen giebt sie Schwefelkohlenstoff ab und es bildet sich phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, welches unter Verlust von Schwefelwasserstoff in eine Verbindung $(C_6H_5N_2H_2)_2CS$ (*Diphenylsulfocarbazid*) übergeht. Diese Substanz wird am besten erhalten durch Erhitzen des erwähnten Salzes auf 80 bis 90°, bis die momentan beginnende Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört und Ammoniakgeruch auftritt. Die Lösung des schmutzig blauen Reactionsproductes in heifsem Alkohol scheidet beim Erkalten das Diphenylsulfocarbazid in farblosen harten Prismen ab. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen über 100° und theilweise schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol; in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd behandelt wird es nicht entschwefelt. In wässeriger oder alkoholischer Kalilauge löst es sich leicht und mit rother Farbe beim Erwärmen; beim Ansäuern der Lösung scheiden sich schwarze Flocken aus, die durch Lösen in warmem Chloroform und Fällen mit Alkohol in blauschwarze mikroskopische Nadeln der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4S$ verwandelt werden. Diese *Verbindung* löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und färbt Wolle und Seide dunkelroth, doch sind diese Farben weder ächt, noch schön. Die Lösung in Chloroform ist dichroïtisch, die concentrirte Lösung ist dunkelroth, die verdünnte grün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe; Brom giebt mit ihm gut krystallisirende Substitutionsproducte; in alkalischer Lösung wird er durch Zinkstaub leicht reducirt, wobei die Farbe durch roth und violett in weifs übergeht. Diese weifse Lösung färbt sich nach Entfernung des Zinks an der Luft violett; auf Zusatz von Säuren fallen rothe, krystallinische Flocken aus. — *Phenylhydrazin und Jodäthyl* wirken bei Anwendung gröfserer Mengen mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander. — Ein Gemenge von 1 Mol. *Phenyl-*

hydrazin und 1 Mol. *Bromäthyl* erstarrt nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflufskühler zu einem Magma weifser feiner Nadeln, die sich vollkommen in Wasser lösen. Diese Lösung giebt beim Versetzen mit Natronhydrat ein Gemenge flüssiger, flüchtiger Basen, die nicht getrennt werden konnten. Die wässerige, durch Ausschütteln mit Aether von den Basen getrennte Lösung enthält *Phenyldiäthylhydrazoniumbromid* C_6H_5. $N_2H_2(C_2H_5)(C_2H_5Br)$, welches sich auf Zusatz von Natronhydrat in feinen weifsen Nadeln abscheidet. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in wasserhellen Prismen. Das Hydrazoniumbromid ist leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol; es wird durch Alkalien nicht angegriffen, durch Silbersalze und Silberoxyd dagegen leicht entbromt. Bei den Hydrazinverbindungen tritt demnach die Bildung von Ammoniumkörpern bereits ein, wenn eins der Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Aethyl vertreten ist. — *Benzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5 . N_2H . CH . C_6H_5$, entsteht unter starker Wärmeentwicklung nach der Gleichung :



$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_5CHO = C_6H_5N_2H . C_7H_6 + H_2O.$$

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 152·5° und destillirt unzersetzt. — *Aethylidenphenylhydrazin* $C_6H_5 . N_2H . CH . CH_3$, krystallisirt aus Ligroïn in glänzenden Blättchen. Bei Gegenwart von Säuren färbt sich das Gemenge von Hydrazin und Acetaldehyd intensiv grün; auf Zusatz von Wasser fällt eine gelbe, körnige Substanz mit schwach basischen Eigenschaften aus. Phenylhydrazin und *Isocyansäureäther* liefern das *Aethylphenylsemicarbazid* (1), C_6H_5. NH . NH . CO . NH . C_2H_5, welches aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen oder in gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Die Heftigkeit der Reaction wird bei Darstellung gröfserer Mengen durch Verdünnen der Ingredienzien

(1) E. Fischer nennt Verbindungen, die durch Eintritt von Säureradicalen in die Hydrazingruppe entstehen : *Azide*; die Harnstoffabkömmlinge der Hydrazine sind *Carbazide*, *Sulfocarbazide*; ist eine Amidgruppe neben einer Azidgruppe vorhanden, so wird dieses durch die Silbe „semi“ ausgedrückt.

mit Aether gemäfsigt. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge wird das Carbazid in Kohlensäure, Aethylamin und Phenylhydrazin gespalten. Wird die mit concentrirter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Carbazids mit überschüssigem Kaliumnitrit behandelt und dann mit Wasser versetzt, so fällt *Nitrosoäthylphenylsemicarbazid* C_6H_5.N(NO).NH.CO.NH.C_2H_5 in hellgelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Das Nitrososemicarbazid giebt mit Phenol und Schwefelsäure Farbstoffe; mit Alkalien, in denen es sich leicht löst, gekocht, zerfällt es in Kohlensäure, Aethylamin und *Diazobenzolimid*; beim Aufbewahren zerfliefst es zu einer rothbraunen öligen Masse; es schmilzt bei 86° unter theilweiser Zersetzung. Durch Reduction dieser Verbindung wurde Aethylphenylsemicarbazid erhalten. — Durch Einwirkung von cyans. Kalium auf salzs. Phenylhydrazin entsteht *Phenylsemicarbazid* C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2, welches aus Wasser in farblosen Blättchen krystallisirt und sich gegen Alkalien, Säuren und Kaliumnitrit ähnlich der vorigen Verbindung verhält. Das Nitrosoproduct bildet farblose Blättchen. — Durch Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 2 Mol. Phenylhydrazin, oder durch längeres Kochen von 1 Thl. Phenylhydrazin mit 1½ bis 2 Thl. Eisessig entsteht *Phenylacetazid* $C_6H_5N_2H_2(C_2H_3O)$, welches aus heifsem Wasser in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine syrupartige Masse liefert. — *Phenyloxazid* $(C_6H_5N_2H_2)_2(CO)_2$, eine schwach gelbliche Krystallmasse, entsteht beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Oxalsäure auf 110 bis 120°. — *Pikrylchlorid* wirkt auf alkoholische Lösungen von Phenylhydrazin unter Bildung rother glänzender Blättchen der Formel $C_6H_5N_2H_2C_6H_2(NO_2)_3$ ein. — *Paratolylhydrazin* krystallisirt aus der Lösung des Rohproductes in Aether bei starkem Abkühlen in feinen weifsen Blättchen, die bei 61° schmelzen und bei 240 bis 244° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser. Aus ätherischer Lösung wird es in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln erhalten. — In der Benzidinreihe und

bei substituirten Anilinen gelingt die Darstellung von *Hydrazinbasen* leicht, schwerer bei der Amidobenzoësäure und den Amidophenolen und bei dem Rosanilin. (Vgl. Griefs, diesen Bericht S. 717.)

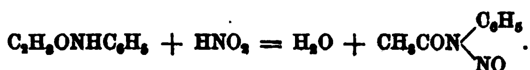
E. Fischer (1) stellt *Diphenylnitrosamin* (2) nach folgender Methode dar. 40 g Diphenylamin werden in 200 g Alkohol und 30 g Salzsäure (1·19) aufgelöst und dieser Lösung unter Abkühlen eine Solution von 25 g Kaliumnitrit (95-procentig) in 25 g Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs grün, sodann braun, während Chlorkalium und Diphenylnitrosamin sich abscheiden. Durch Zusatz von 30 bis 40 g Wasser und starkes Abkühlen der Lösung wird diese Abscheidung vollendet. Das abfiltrirte Krystallgemenge wäscht man anfangs mit wenig Alkohol, später mit Wasser; das rückbleibende Nitrosamin wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute an demselben beträgt 85 Proc. der theoretischen. — Löst man Diphenylnitrosamin in der fünffachen Menge Alkohol, fügt dann überschüssigen Zinkstaub und allmählich Eisessig hinzu, so wird unter bedeutender Wärmeentwicklung *Diphenylhydrazin* neben Diphenylamin gebildet. Die Reaction ist beendet, wenn eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr grünblau färbt. Die filtrirte, auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampfte Lösung verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, setzt unter Abkühlen einen grofsen Ueberschufs rauchender Salzsäure hinzu, behandelt die ausfallenden, schwach blau gefärbten Nadeln mit heifser und verdünnter Salzsäure, filtrirt von dem hierbei ungelöst bleibenden Diphenylamin ab und fällt aus dem abgekühlten Filtrat durch Salzsäure das nun reine *Diphenylhydrazinchlorhydrat* $(C_6H_5)_2N_2H_2 . HCl$. *Diphenylhydrazin* ist ein schwach gelbes Oel, welches sich schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löst und sich bei der Destillation zum Theil in Ammoniak, Diphenylamin

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1796, 1840. — (2) Jahresber. f. 1875, 682.

und harzige Producte spaltet. Gegen Fehling'sche Lösung verhält es sich ziemlich beständig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit tiefblauer Farbe gelöst. Das Sulfat und Nitrat dieser Base krystallisiren in feinen weifsen Nadeln, die sich an der Luft und am Licht rasch blau färben. Eine Umlagerung dieser Base in das isomere *Benzidin* wurde nie beobachtet. — Durch Oxydationsmittel wird Diphenylhydrazin meist unter lebhafter Gasentwicklung in blau- und rothviolette Farbstoffe übergeführt. — *Monobenzoyldiphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N_2H . CO . C_6H_5$, bildet sich leicht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine ätherische Lösung der Base; *Benzylidendiphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N_2 . CHC_6H_5$ entsteht beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Benzaldehyd und Diphenylhydrazin. — In kalt gehaltener verdünnter saurer Lösung wird Diphenylhydrazin durch salpetrigsaures Kali unter Entwicklung von Stickoxydul in *Diphenylnitrosamin* übergeführt.

Nach O. Witt (1) wirkt Brom auf *Diphenylnitrosamin* (2) unter Bildung von *Tetrabromdiphenylamin* ein. Durch Zink und Salzsäure, schneller durch Natriumamalgam in essigs. Lösung, wird Diphenylnitrosamin in Diphenylamin übergeführt.

Nach O. Fischer (3) wirken *salpetrige Säure und Acetanilid* (letzteres in abgekühltem Eisessig gelöst) unter Bildung von *Nitrosoacetanilid (Acetylphenylnitrosamin)* auf einander ein:



$$C_2H_3ONHC_6H_5 + HNO_2 = H_2O + CH_3CON\begin{cases}C_6H_5\\NO\end{cases}.$$

Die Reaction verläuft fast quantitativ; sie ist beendet, wenn die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün gefärbt ist. Der neue Körper wird durch Lösen in Eisessig und Fällen aus dieser Lösung mit Wasser rein erhalten. Er ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren zersetzt er sich unter Entwicklung salpetriger Säure; beim Kochen mit Wasser schmilzt er und geht dann plötzlich in eine schmierige Masse über. In Aether, Alkohol

(1) Monit. scientif. [3] 6, 268. — (2) Jahresber. f. 1875, 682. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 463; vgl. W. Heintz, daselbst, 1578.

und Eisessig ist Nitrosoacetanilid leicht löslich; beim Verdunsten der Lösungen verwandeln sich die anfangs anschiefsenden Krystalle in schwarze Körper. Durch rasches Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man hübsche Nadeln. Nitrosoacetanilid giebt mit Phenol und Schwefelsäure behandelt die Liebermann'schen Farbenerscheinungen (1); es schmilzt bei 40 bis 41° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sein Staub reizt zum Niesen. Durch reducirende Agentien wird es in Acetanilid übergeführt.

H. Wichelhaus (2) konnte durch Reduction von *Nitroacetophenon* nach der Vorschrift von Engler und Emmerling (3) *Indigo* nicht erhalten. A. Emmerling und C. Engler (4) halten Wichelhaus gegenüber Ihre früheren Angaben aufrecht, doch sind Sie nicht im Stande, die Bedingungen, unter denen Sie Indigo erhielten, anzugeben. Sie gingen damals von einem syrupartigen Nitroacetophenon aus, welches nicht wieder dargestellt werden konnte. Die Höhe der Temperatur und die Qualität des Zinkstaubs (dunkelblaugrauer eignet sich am besten) haben grofsen Einflufs auf das Resultat der Reduction.

C. Engler und Janecke (5) modificirten den von Kühne (6) vorgeschlagenen Apparat zur *Gewinnung von Indol aus Eiweifs* durch Schmelzen mit Kalihydrat insofern, als Sie an Stelle der abgesprengten Glasretorte als Helmaufsatz einen sich konisch verengenden Eisenblechhelm anwandten. Das Destillationsgefäfs bestand in einer 21 cm weiten, gufseisernen Schale mit rinnenartigem Rand; in dem Blechhelm, in dessen Spitze mit Kork das Entbindungsrohr eingesetzt ist, befanden sich, in zwei gegenüberliegenden Ringeinsätzen mit Kork- oder Kautschukringen befestigt, zwei runde Glasscheiben. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis sich im oberen Theil des Entbindungsrohrs braune Oeltröpfchen verdichteten; dann liefs man erkalten, setzte Wasser zu der Schmelze und destillirte wieder in derselben Weise und zwar so lange, als sich im Kühlrohr krystal-

(1) Jahresber. f. 1874, 454. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1106. — (3) Jahresber. f. 1870, 627. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1422. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1411. — (6) Jahresber. f. 1875, 878.

linische Ansätze von Indol bildeten. Das Destillat wurde mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge wurden filtrirt und das Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbad ätherfrei gemacht. Das zurückbleibende, gelbe, dicke Oel wäscht man mit Salzsäure und kocht es dann am Rückflufskühler mit Wasser. Die heifs filtrirte Lösung, welche während des Erkaltens sich milchig trübt, liefert nach einigen Stunden in Blättchen krystallisirendes Indol. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug bei Anwendung von *Blutalbumin* 0·25 Proc.; doch war die Mutterlauge noch stark indolhaltig. *Hühnereiweifs* gab dieselbe Ausbeute; aus *Caseïn* und *Kleber* erhielt man nur 0·1 Proc. Indol; noch geringer war die Ausbeute bei Anwendung von *Leim* und *Hornsubstanz*. Je mehr locker gebundenen Stickstoff (1) die Eiweifsart enthält, desto geringer ist die Ausbeute an Indol. Doch konnte aus Eiweifs, welches mit Barythydrat, resp. Salzsäure behandelt worden war, auf die angegebene Weise Indol nicht erhalten werden. — Engler und Janecke bestätigen die Angaben Baeyer's (2), nach denen es vortheilhafter ist, zur Gewinnung von Indol Indigblau in Isatin und Oxindol überzuführen, als das durch Zinn und Salzsäure reducirte *Indigblau* mit Zinkstaub zu destilliren. Trotz verschiedenartigster Abänderungen der Bedingungen war nach letzterer Methode die Ausbeute an Indol immer eine äufserst geringe. — C. Engler und Janecke (3) haben vergeblich versucht, Ihr Eiweifsindol nach Nencki's Methode (4) mittelst ozonisirten Sauerstoffs in Indigblau überzuführen. Das in Wasser fein suspendirte Pulver färbte sich erst nach tagelangem Durchleiten von Ozonsauerstoff gelblichbraun; mit Aether liefs sich aus ihm ein blauer unlöslicher Farbstoff nicht abscheiden. Die abfiltrirte getrocknete Masse bestand nicht mehr aus Indol, der Indolgeruch war verschwunden und statt dessen ein höchst charakteristischer, lang anhaftender Geruch bemerkbar; die-

(1) O. Nasse, Jahresber. f. 1873, 836. — (2) Jahresber. f. 1869, 625. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1414. — (4) Jahresber. f. 1875, 879.

selbe ähnelte einem durch Behandlung von *Amidoacetophenon* mit salpetriger Säure erhaltenen Körper. — *Indol aus Indigblau*, in derselben Weise mit Ozonsauerstoff oxydirt, gab neben viel harzigen Producten Indigblau, wie schon Nencki gezeigt hatte. Engler und Janecke fanden, dafs achtstündiges Durchleiten von ozonisirtem Sauerstoff zur Oxydation von etwas über 0·1 g Indol genügte; fortgesetztes Einleiten von Ozon verringerte die Ausbeute an Indigblau. Andere Ozonisationsröhren erfordern natürlich andere Zeiten. Durch zu lange Einwirkung von Ozon wird demnach das Indigblau zerstört. — Das Eiweifsindol schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei 85 bis 86°, nach Kühne (1) bei 89 bis 91°; Indigindol schmilzt bei 52°. Krystallform und Geruch beider Indole sind identisch. Die Dampfvolume gleicher Gewichtsmengen von Indol aus Indigblau (I), aus Blutalbumin (II, III; durch Schmelzen mit Kalihydrat) und aus Hühnereiweifs (IV; durch Schmelzen mit Kalihydrat) verhalten sich wie 1 (I) : 0·995 (II) : 0·923 (III) : 0·908 (IV), die beiden Indole sind demnach isomer. Engler und Janecke geben dem aus Eiweifs durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Indol den Namen *Pseudoindol*. Der Niederschlag, welchen dasselbe mit salpetriger Säure giebt, entwickelt beim Behandeln mit Alkalien keinen Indolgeruch. Pseudoindol giebt nur in concentrirter Lösung und erst nach einiger Zeit mit Chromsäure einen röthlich-gelben Niederschlag, der in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich ist, in Anilin und Salzsäure dagegen sich mit gelber Farbe löst. Indigindol liefert mit Chromsäure sofort einen violettbraunen, voluminösen Niederschlag, der unlöslich ist in Aether, Chloroform und Benzol, sich schwer und mit rother Farbe in Alkohol und Anilin, leicht und mit violetter Farbe in concentrirter Salzsäure löst. — Vorläufige Versuche liefsen Schlüsse darüber, ob Indigindol durch Schmelzen mit Kalihydrat in Pseudoindol übergeführt wird, nicht zu. — *Indigindol* durch andere *Oxydationsmittel* als Ozon in Indigblau überzuführen (Chrom-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1416, Anm.; vgl. auch Kühne, Jahresber. f. 1875, 878.

säure, Salpetersäure, Uebermangansäure, Wasserstoffsuperoxyd, Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure u. s. w.) gelang nicht.

E. Schaer (1) nimmt an, dafs bei Einwirkung von *hydroschwefliger Säure, Schwefelwasserstoff* und von *Wasserstoffpersulfiden* auf *Indigo* farblose Molekularverbindungen sich bilden, aus welchen Indigo durch alle die Agentien regenerirt werden mufs, die die genannten Schwefelderivate zerstören (z. B. schweflige Säure). — Verbindungen von *Wasserstoffpersulfid* mit *Strychnin* (2) entfärben angesäuerte Indiglösung.

Nitrile.

E. Hepp und G. Spiefs (3) fanden, dafs *Aldehyde und Nitrile* bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure nach folgendem Schema aufeinander reagiren : $R.CHO + 2R'CN + H_2O = RCH\langle{NH.CO.R' \atop NH.CO.R'}$. — Trägt man in gut abgekühlte conc. Schwefelsäure, welche 1 bis $1^1/_2$ Proc. *Paraldehyd* enthält (1 Mol.), nach und nach unter Umschütteln *Benzonitril* (2 Mol.) ein und läfst man die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein weifses Pulver aus, welches mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die so erhaltenen langen weifsen Nadeln, welche bei 204° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren, bestehen aus *Aethylidendibenzamid* $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$; sie lösen sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Alkohol; in Wasser sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erhält man aus dem Diamin Benzoësäure; beim Kochen mit Mineralsäuren zersetzt sich das Diamin unter Wasseraufnahme in Aldehyd und Benzamid. Der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 340 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1875, 778. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1424.

selbe Körper ist schon von Nencki (1), der den Schmelzpunkt 188° angiebt, und von Limpricht (2) (aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid) erhalten worden. Vergl. auch Bischoff (3). — Verdünnt man eine 2 Mol. entsprechende Gewichtsmenge Benzonitril mit dem gleichen Vol. Chloroform, behandelt diese Mischung mit conc. Schwefelsäure und trägt sodann 1 Mol. *Methylal* darin ein, so bildet sich *Methylendibenzamid* $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in langen weißen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 212° krystallisirt. In Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es fast unzersetzt. Es brennt mit rußender Flamme. Mit verdünnten Säuren behandelt giebt es Benzamid, mit alkoholischem Kali Benzoësäure. — *Trichloräthylidendibenzamid* $CCl_3CH(NHCOC_6H_5)_2$ krystallisirt aus kochendem Alkohol in wawellitartig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 257°. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist schwer löslich in Aether, leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gegen Säuren und alkoholisches Kali verhält es sich wie die beschriebenen Diamine. — Aehnliche Körper erhält man aus *Benzonitril* und *Bromal*, *Butylchloral* oder *Valeraldehyd*. — *Bittermandelöl und Benzonitril* wirken unter den angegebenen Umständen nicht aufeinander. Den oben beschriebenen Verbindungen analog ist wohl auch die von Hübner und Schreiber (4) aus *Chloral* und *Acetonitril* erhaltene Substanz [*Trichloräthylidendiacetamid* $CCl_3CH(NHCOCH_3)_2$].

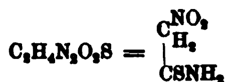
Nach H. Beckurts (5) wirkt *Chlor* nur bei Gegenwart von Jod und auch dann sehr träge *auf Acetonitril* ein. Nach fünftägigem Einleiten von Chlor hatte sich *Trichloracetonitril* gebildet, was aus der Bildung von Chloroform beim Zersetzen des zwischen 80 und 90° siedenden Productes mit Kalilauge geschlossen wurde.

(1) Jahresber. f. 1874, 504. — (2) Jahresber. f. 1856, 466. — (3) Jahresber. f. 1874, 792. — (4) Jahresber. f. 1873, 469. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1594.

Nach H. Beckurts und R. Otto (1) entsteht aus *Monochloracetonitril* beim Kochen mit Kalkmilch oder Kalilauge *Glycolsäure*, aus *Dichloracetonitril Dichloressigsäure*. *Trichloracetonitril* wird durch Kalkmilch in *Chloroform* und Kohlensäure, durch Kalihydrat noch vollständiger zersetzt.

Nach Denselben (2) besitzt das von Otto dargestellte *Dichlorpropionitril* (3) die Constitutionsformel CH_3CCl_2CN, da aus ihm durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol der Klimenko'sche *Dichlorpropionsäureäther* erhalten wurde (4). Das reine Nitril, aus dem entsprechenden Amid dargestellt (4), siedet bei 105°. Concentrirte Salzsäure und mäfsig conc. Schwefelsäure führen es in *Dichlorpropionsäure* über, welche bei 190 bis 195° siedet, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst. — Selbst bei Gegenwart von Jod und Molybdänchlorid gelang es nicht, in dem *Propionitril* mehr als zwei Atome Wasserstoff durch *Chlor* zu ersetzen.

A. Steiner (5) fand, dafs der Körper, welcher beim Zersetzen von *Quecksilberfulminat* mittelst trocknen *Schwefelwasserstoffs* sich bildet (6), die Formel :



$$C_2H_4N_2O_2S = \begin{matrix} C^{NO_2}_{H_2} \\ | \\ CSNH_2 \end{matrix}$$

besitzt, also aus Nitrocyanmethan besteht, dem sich 1 Mol. Schwefelwasserstoff addirt hat. Der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether hinterläfst beim Verdunsten, aufser dem *Nitroacethiamid*, freien Schwefel und eine wässerige Lösung von Sulfocyanammonium und Oxalsäure. Durch Schlämmen und Waschen mit Wasser kann die erstere Verbindung, welche in reinem Zustand durch Ausziehen des Quecksilbersulfids mit Aether erhalten wird, von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1591. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1593. — (3) Jahresber. f. 1860, 400. — (4) Jahresber. f. 1870, 655; f. 1873, 562. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 779. — (6) Jahresber. f. 1875, 707.

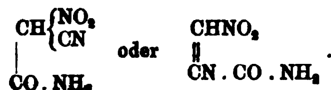
den letztgenannten Substanzen getrennt werden. Nitroacethiamid bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, Säulen; es ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus diesen Lösungen kann die Verbindung nur durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden, da sie sich noch unter dem Siedepunkt des Aethers unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Mit Wasser gelinde erwärmt, schneller noch mit wässerigem Ammoniak, zersetzt sich Nitroacethiamid lebhaft in Kohlensäure und Rhodanammonium, bei schnellem Erwärmen unter Abscheidung von Schwefel. In ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerfällt es in Oxalsäure, Thiocyanammonium und Schwefel:



$$2\,(C_2H_4N_2O_2S) + H_2S = 2\,CN_2H_4S + C_2H_2O_4 + S.$$

Durch Reduction der Nitrogruppe etwa entstandene Amine konnten nicht aufgefunden werden. — Mit Chlorkalk erwärmt liefert das Thiamid *Chlorpikrin*. — Wird *Quecksilberfulminat mit alkoholischem Ammoniak* in geschlossenem Gefäfs auf 80° erwärmt, so bilden sich kohlensaures Ammonium, Spuren einer in Alkohol löslichen Nitroverbindung, ein Cyan und Ammoniak enthaltender Körper und endlich basisches *Quecksilberfulminurat*. Eine Doppelverbindung der beiden letzten Substanzen wird dem Quecksilberoxydniederschlag durch heifses Wasser entzogen. Die Lösung hinterläfst beim Eindampfen einen krystallinisch und zugleich käsig aussehenden Körper, der sich nach öfterem Auflösen und Eindampfen in schwer lösliches basisches Quecksilberfulminurat zersetzt. Der käsige Körper entwickelt mit Säuren Blausäure; mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt er Schwefelquecksilber, Ammoniumfulminurat und Blausäure, mit Salmiaklösung gekocht Quecksilberchlorid und Ammoniumfulminurat. — Die Körper, welche bei *Zersetzung* der *Fulminursäure* durch alkoholisches Ammoniak bei 150° und durch verdünnte Salzsäure entstehen, sind amorph, in kaltem Wasser schwer, in Alkalien nicht löslich. — Uebergiefst man fein zerriebenes *Ammoniumfulminurat* nach und nach mit dem 5 bis 6 fachen Gewicht englischer *Schwefelsäure*, so entwickeln sich unter Erwärmung der

Masse Kohlensäure und, wenn man erwärmt und nicht umschüttelt, *Nitroacetonitril*. Das letztere kann zu krystallinisch erstarrenden Tropfen verdichtet werden. Es bildet sodann lange, farblose Krystalle welche etwas über 40° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. In Wasser bildet der Körper schwere, ölige Tropfen. Auf Platinblech erhitzt verbrennt er mit stark leuchtender Flamme. — Wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat die Reaction durch Abkühlen und Umschütteln gemäfsigt und erwärmt man nur zeitweise, so fällt, wenn man nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung und nachdem sich die Masse abgekühlt hat mit Wasser stark verdünnt, ein *isomeres oder polymeres Nitroacetonitril* als weifser krystallinischer Körper aus. Im Filtrat ist Ammoniak enthalten. Dieses Nitroacetonitril löst sich in heifsem Wasser und in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure; in kaltem Wasser und in Aether und Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bei 216° unter Zersetzung; auf Platinblech erhitzt verpufft es. Seine wässerige Lösung, welche sauer reagirt, giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen, flockigen, mit Silbernitrat einen weifsen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Die *Quecksilberverbindung* entspricht wohl der Formel $(C_2HN_2O_2)_2Hg$. Sie ist in heifsem Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen auf Platinblech. Durch kochendes Barytwasser wird das Nitroacetonitril unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Baryumcarbonat zersetzt; die Lösung enthält ein krystallisirendes Barytsalz. Durch Zinn und Salzsäure wird Nitroacetonitril schnell zu einem primären Amin reducirt. — Steiner schlägt für die *Knallsäure* folgende Formeln vor:



Er fand ferner, dafs die Körper $C_6H_{11}N_9O_8$ und $C_7H_{13}N_{11}O_8$ (1)

(1) Jahresber. f. 1875, 708.

Fulmiguanurate sind, und zwar der erstere *Fulmitriguanurat*, der letztere *Fulmitetraguanurat*. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° lieferten sie Kohlensäure, *Guanidin* und dieselben flockigen braunen Körper wie die Fulminursäure. Mit conc. Schwefelsäure behandelt lieferten sie die beiden Nitroacetonitrile, Kohlensäure und Ammoniak. — *Quecksilberfulminatcyankalium* $C_2N_2O_2Hg + CNK$ wird in nadelförmigen Krystallen erhalten, wenn man das Fulminat in eine erwärmte conc. Cyankaliumlösung einträgt, die grünlichgelbe Lösung filtrirt und erkalten läfst. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei einer gewissen Concentration unter knisterndem Geräusch und Abscheidung einer grauen harten Substanz. Aus der mit verdünnter Säure bis zur Zersetzung des Cyankaliums versetzten Lösung scheidet sich chemisch reines Quecksilberfulminat ab. — *Quecksilberfulminatthiocyankalium* $C_2N_2O_2Hg + CNSK$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die durch heifses Wasser zersetzt werden. — Das *Ammoniumsalz* $C_2N_2O_2Hg + CNSNH_4$ bildet Blättchen.

H. Beckurts und R. Otto (1) stellten aus *α-Monochlorpropionamid α-Monochlorpropionitril* dar. Ersteres, aus dem entsprechenden Aether durch *freiwilliges* Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhalten, bildet glänzende, weifse Schüppchen, die bei 80° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Petroleumäther lösen. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht es leicht in das α-Monochlorpropionitril über, welches nach der Rectification über Potasche eine farblose, zu Thränen reizende und bei 121 bis 122° unter geringer Abspaltung von Salzsäure siedende Flüssigkeit ist. Durch conc. Ammoniak wird es leicht in das *Amid*, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltenden Weingeist in *α-Chlorpropionsäureäther* übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1592.

Beim Kochen mit Kalkmilch lieferte das Nitril *Gährungsmilchsäure*.

Cyanamide und Verwandtes.

E. Drechsel (1), Seine früheren Angaben zum Theil berichtigend (2), führt an, dafs *Cyanamid* beim Erwärmen bis zum eben eintretenden Knistern unter lebhafter Reaction und Ammoniakentwickelung in *Melamin* und *Dicyandiamid* zerfällt. Ein Theil Cyanamid sublimirt dabei unverändert. — Dicyandiamid giebt beim Schmelzen Ammoniak, Melamin und eine geringe Menge eines amorphen Körpers, beim raschen Erhitzen Cyanamid und Melamin. Dieses letztere läfst sich bei gelindem Erwärmen und vorzüglich im Wasserstoffstrom sublimiren. — *Schwefelsaures Melamin* kann mit 2 und mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiren. — Melamin läfst sich aus heifsem Glycerin sehr gut umkrystallisiren.

G. Gerlich (3) fand, dafs 1 Mol. *Natriumcyanamid* und 1 Mol. *Benzoylchlorid* unter Bildung von *Monobenzoylammelin*, $C_{10}H_9N_5O_2$, Kohlensäure, *Benzonitril*, Chlornatrium und von geringen Mengen eines in Aether und Alkohol leicht löslichen, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Körpers auf einander einwirken. Die Reaction mufs durch 12 stündiges Erwärmen auf 100° vollendet werden. Monobenzoylammelin ist eine gelbe Masse, die sich in Alkohol, Benzol, Natronlauge und Essigsäure leicht, in Aether schwer, in Wasser nicht löst. Aus seinen Lösungen in Salpetersäure oder Schwefelsäure wird dieses Ammelin durch Wasser ausgeschieden. Ueber Schwefelsäure schwindet es zu einem harzartigen braunen Körper zusammen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zerfällt es in Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure. — *Benzoylcyanamid*, *Tribenzoylmelamin*,

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 330. — (2) Jahresber. f. 1875, 709. — (3) J. pr. Chem. [2] **13**, 270.

Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure bilden sich, wenn ätherische Lösungen von Benzoylchlorid auf in Aether suspendirtes Natriumcyanamid einwirken. Anfangs muſs abgekühlt werden; dann wird die Reactionsmasse entweder mehrere Tage auf dem Wasserbad digerirt, oder besser mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt und die ätherische Flüssigkeit endlich von einer gelben, chlornatriumhaltigen Masse abfiltrirt. Aus der Flüssigkeit setzten sich nach achtstündigem Erwärmen auf 150° im geschlossenen Rohr und darauffolgender starker Abkühlung kleine gelbe runde Krystallaggregate von *Benzoylcyanamid* und eine weiſse amorphe Substanz ab. Wurde die ätherische Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, so entstand ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_5H_8N_2OCl_2$. —Die in Aether unlösliche gelbe Masse enthielt Chlornatrium und *Tribenzoylmelamin* $(CNNHC_6H_5CO)_3$. Letzteres bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Phenol und in Schwefelsäure lösliches Pulver, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt. Durch Erhitzen mit Wasser wird es in Ammoniak und Benzoësäure unter Wasseraufnahme zersetzt. Im Wasserstoffstrom destillirt zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, *Dibenzoyldicyanamid* (Schmelzpunkt 112°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in Wasser) und *Pseudotriphenylmelamin*. Dieses, welches mit dem von Hofmann entdeckten Triphenylmelamin (1) isomer ist, schmilzt noch nicht bei 360°. Es bildet glänzende gelbe Prismen, die am besten durch Lösen in Phenol und Versetzen dieser Lösung mit Alkohol rein erhalten werden. — Wird die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid, welches in Aether suspendirt ist, unterbrochen, sobald die Lösung sich gelblich färbt, so scheidet sich aus derselben auf Zusatz von Natriumäthylat *Benzoylcyanamidnatrium* aus, welches bei der Destillation in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt. — *Benzoylchlorid und Cyanamid* wirken unter Bildung von Benzonitril und einer

(1) Jahresber. f. 1870, 790.

wirken, in Wasser, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure nicht löslichen Verbindung auf einander ein. Letztere ist wahrscheinlich *Monobenzoylmelamin*. — Gerlich beobachtete aufserdem beim Behandeln von Thioharnstoff mit Quecksilberoxyd die Bildung eines *Quecksilberthioharnstoffs*.

J. Jäger (1) behandelte zur Darstellung von *schwefelsaurem Melamin* nach Liebig's Vorschrift *Melam* mit concentrirter Schwefelsäure und erhielt 17 Proc. von dem Gewicht des angewandten Melams als Melamin. Neben Melamin scheint auch Ammelin zu entstehen; wirkt Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Melam, so bildet sich Gerhardt's *Ammelid*. Hierdurch erklären sich auch Gabriel's Angaben (2). — *Melamin* giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 150° fast die theoretische Ausbeute an Ammelid. — Aus *salpetersaurem Ammelin* konnte Jäger eben so wenig wie Gabriel das Liebig'sche Ammelid erhalten.

Nach A. Claus und Lindhorst (3) bildet sich neben *Melam rhodanwasserstoffsaures Melamin*, wenn man *Rhodanammonium* rasch bis auf 250° erhitzt und diese Temperatur bis zum Festwerden der Masse einhält. Es ist in heifsem Wasser und in Alkohol löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es. Es krystallisirt in Prismen.

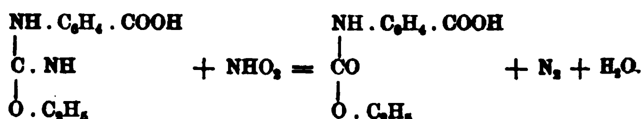
Urethane.

E. Groenvik (4) liefs *Chlorkohlensäureäther* auf *Meta-* und *Orthoamidophenol* einwirken. Im ersten Fall erhielt Er *Metaoxyphenylurethan* $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OH\\OC_2H_5\end{cases}$. Die Componenten wirken in ätherischer Lösung unter lebhafter Reaction und Erwärmung auf einander ein. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad wird die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1554. — (2) Jahresber. f. 1875, 712. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1915. — (4) Bull. soc. chim. [2] 25, 177.

Umsetzung beendet. Das Urethan krystallisirt in triklinen Prismen, die bei 85° schmelzen und sich bei 200° in Alkohol und *Oxycarbanil* spalten : $CO{NHC_6H_4OH \atop OC_2H_5} = C_2H_5OH + CO{=}N.C_6H_4.OH$. Metaoxyphenylurethan ist in Salzsäure und in heifsem Wasser wenig, in kaltem fast nicht löslich; in Alkalien löst es sich leicht; aus diesen Lösungen wird es auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden. Mit Barythydrat oder mit Alkalien gekocht zerfällt das Urethan in *Amidophenol*, Alkohol und Kohlensäure. — *Oxycarbanil* siedet über 360°; aus Wasser krystallisirt es in schwach roth gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 138°. Es löst sich leichter in Alkohol als in Aether; in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht, die Lösung in Kalihydrat schwärzt sich beim Kochen. Ammoniak und Salzsäure greifen den Körper nicht an. Das *Silbersalz* $CON.C_6H_4OAg$ ist ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 160° zerfällt Oxycarbanil unter Bildung von Amidophenol; gasförmiges und alkoholisches Ammoniak greifen Oxycarbanil nicht an. — *Orthooxyphenylurethan* bildet, aus Aether-Alkohol krystallisirt, klinorhombische Krystalle, die bei 120° schmelzen. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht; diese Lösungen verhalten sich wie die der Metaverbindung. Bei trockener Destillation zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Kohle.

P. Griefs (1) fand, dafs die *Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure* (2), in verdünnter Salzsäure gelöst, *durch salpetrige Säure* unter lebhafter Stickgasentwicklung in *Oxäthylcarboxamidobenzoësäure* übergeführt wird, welche sich nach einiger Zeit in zarten, glänzendweifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 189° abscheidet :



$$\begin{matrix} NH.C_6H_4.COOH \\ | \\ C.NH \\ | \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + NHO_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ O.C_2H_5 \end{matrix} + N_2 + H_2O.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 796. — (2) Jahresber. f. 1875, 728.

Die neue Säure ist in heifsem Wasser schwer, in Alkohol und Aether in fast allen Verhältnissen löslich. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ba, 2H_2O$ erhält man in undeutlichen weifsen Blättchen oder Warzen durch Sättigen einer heifsen wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{10}NO_4Ag$ scheidet sich als weifser, aus warzigen Krystallen bestehender Niederschlag ab, wenn eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt die neue Säure, dem Urethan analog, in *Amidobenzoësäure*, Alkohol und Kohlensäure. Sie läfst sich auch durch gelindes Erhitzen von *Metamidobenzoësäure und Chlorkohlensäureäther* synthetisch darstellen. Es tritt hierbei sofort eine heftige Reaction ein; durch Ausziehen der entstandenen weifsen Masse mit lauwarmem Wasser wird die salzsaure Amidobenzoësäure von der neuen Säure getrennt.

Harnstoffe und Verwandtes.

A. Kretschmar (1) hat Seine Versuche über Einwirkung von *Säurechloriden* auf *Amide* (2) ausführlicher veröffentlicht. Neu ist das folgende. Durch Einwirkung von *Chloracetyl* auf *Benzoyläthylharnstoff* [Löfsner (3)] entsteht *Benzoylharnstoff*. Aehnlich scheint die Reaction zwischen *Benzoyläthylharnstoff* und *Benzoylchlorid* zu verlaufen.

Nach W. Weith (4) wirken *Carbodiphenylimid* und *Diphenylthioharnstoff* schon bei 100°, intensiver bei 150° auf einander ein, unter Bildung von *α-Triphenylguanidin* und *Phenylsenföl*. Schneller noch vollendet sich die Reaction, wenn eine Benzollösung von *Carbodiphenylimid* (1 Mol.) mit Diphenylthioharnstoff (1 Mol.) und Chlorwasserstoff (1 Mol.) oder in Alkohol

(1) Chem. Centr. 1876, 283. — (2) Jahresber. f. 1875, 713. — (3) J. pr. Chem. [2] 10, 135. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 810.

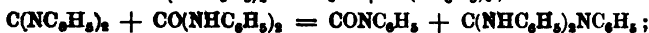
gelöstem Jodwasserstoff (2 Mol.) versetzt und die Mischung nur wenige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wird. Bei Anwendung von Chlorwasserstoff betrug die Ausbeute an Senföl 70 Proc., an α-Triphenylguanidin 63 Proc. der theoretischen; bei Anwendung von Jodwasserstoff war sie noch günstiger (85 Proc. und 66 Proc.). Als Nebenproducte hatten sich Spuren von Anilin und nicht unbedeutende Quantitäten von Diphenylharnstoff gebildet. Diese Thatsachen bestätigen die von Hofmann gegebene Erklärung der Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff (1). Weith fand, daſs auch bei dieser Reaction *Diphenylharnstoff* sich bildet, offenbar durch die Einwirkung von Wasser auf Carbodiphenylimid. — Wird eine Mischung von gleichen Molekülen *Diparatolylthioharnstoff, Chlorwasserstoff und Carbodiphenylimid* mit Alkohol etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, so bilden sich, neben geringen Mengen *Phenylsenföls, Paratolylsenföl* und das Chlorhydrat eines *Tolylphenylguanidins.* — Werden Carbodiphenylimid und Diphenylharnstoff mit einander erhitzt, so beginnt die Einwirkung schon unter 150; bei höherer Temperatur destillirt *Phenylcyanat* über und der Destillationsrückstand enthält *α-Triphenylguanidin.* Wendet man an Stelle von Carbodiphenylimid dessen Chlorhydrat an, so beginnt die Reaction schon bei 140° und ist nach einstündigem Erhitzen vollendet. Das so erhaltene Phenylcyanat verbindet sich mit Ammoniak zu *Monophenylharnstoff, dessen Schmelzpunkt* bei 144 bis 145° liegt. Denselben Schmelzpunkt besitzt aus Kaliumcyanat und salzsaurem Anilin dargestellter Monophenylharnstoff (2). — Das *salz. Carbodiphenylimid* erhielt Weith durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine nicht zu concentrirte Benzollösung des Carbodiphenylimids, bis sich der zuerst entstehende weiſse krystallinische Niederschlag wieder auflöst. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in stark glänzenden Nadeln. — Den Schmelzpunkt des *salzsauren α-Triphenylguanidins*, welches vor dem Schmelzen in feinen weiſsen

(1) Jahresber. f. 1869, 631. — (2) Vgl. S. 752.

Nadeln sublimirt, fand Weith bei 241 bis 242°. — Durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von *Phosphortrichlorür* mit *Diphenylharnstoff* entstehen Phenylcyanat, Spuren von Benzonitril und Triphenylguanidinchlorhydrat. Nach Weith geht diese Reaction in zwei Phasen vor sich :

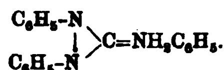


$$CO(NHC_6H_5)_2 = H_2O + C(NC_6H_5)_2 ;$$



$$C(NC_6H_5)_2 + CO(NHC_6H_5)_2 = CONC_6H_5 + C(NHC_6H_5)_2NC_6H_5 ;$$

Das Phosphorchlorür wirkt also auf Diphenylharnstoff ähnlich ein, wie Jod auf Diphenylthioharnstoff. — Weith giebt dem α-*Triphenylguanidin* die Formel :



Nach N. Hodges (1) lassen sich die *Kalium- und Natriumsalze des Hydroxylharnstoffs* nicht in reinem Zustand erhalten. Die Niederschläge, welche entstehen, wenn alkoholische Lösungen des Harnstoffs mit den Lösungen der Alkoholate versetzt werden, sind farblos, manchmal krystallinisch ; sie ziehen begierig Wasser an ; ein durch einen Luftstrom getrocknetes *Kaliumsalz* schien die Formel $N_2CH_3KO_2 + N_2CH_4O_2$ zu besitzen. — Ein *Bleisalz* $(C_2H_3O_2)_2Pb + (N_2CH_3O_2)_2Pb + N_2CH_4O_2$ wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Hydroxylharnstoffnatrium mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst ; aus der klaren Lösung scheiden sich bald farblose kleine Krystalle von obiger Zusammensetzung aus. — Hydroxylharnstoffkalium, in Wasser gelöst, giebt mit Kupferacetat einen schleimigen, nach dem Trocknen glänzend olivengrünen Niederschlag, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $4 N_2CH_2O_2Cu + C_2H_4O_2$ entspricht ; jedoch scheint auch Essigsäure in die Verbindung einzutreten.

J. Guareschi (2) theilt, Seine früheren Angaben berichtigend (3), mit, dafs das von Ihm dargestellte *Urimidobernstein-*

(1) Ann. Chem. 182, 214. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 370 ; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1435. — (3) Jahresber. f. 1875, 742.

säureamid identisch ist mit Grimaux' *Malyluramid* (1). Er giebt diesem Körper die Formel $NH\begin{array}{l}CO.NH\\ \mid\\ CO.CH.CH_2.CO.NH_2\end{array}$. Nach Grimaux' Angaben schmilzt die Substanz, die ein grofses Krystallisationsvermögen besitzt, bei 230 bis 235° unter Zersetzung; in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Durch Erwärmen mit Säuren wird sie in *Urimidobernsteinsäure (Malyluréidsäure)* übergeführt, der Guareschi die Formel $NH\begin{array}{l}CO.NH\\ \mid\\ CO.CH.CH_2.COOH\end{array}$, Grimaux dagegen die folgende : $\begin{array}{l}CO.CH_2.CH.CO_2H\\ \mid \qquad\quad \mid\\ NH.CO.NH\end{array}$ zuschreibt. Die Lösung des *Ammoniaksalzes* dieser Säure giebt mit Eisenchlorid und wenig Ammoniak einen braunen, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag. Das *Silbersalz* bleibt bei 110 bis 120° noch unverändert; das *Barytsalz* $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + 4 H_2O$ verliert sein Wasser bei 100 bis 120°; Grimaux gab dem bei 100° getrockneten Salz die Formel $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + H_2O$. Nach Letzterem geht die Säure beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in einen krystallinischen Nitrokörper über, den Alkalien gelb färben und der beim Erhitzen auf 188° sich mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. Malyluréidsäure entsteht auch, wenn 2 Thl. *Asparaginsäure* und 1 Thl. Harnstoff 8 Stunden hindurch auf 125 bis 130° erhitzt werden.

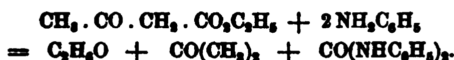
A. Fleischer (2) stellte durch Erhitzen von Harnstoff (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) in geschlossenen Röhren *Monophenylharnstoff* (3) dar, der bei 141 bis 143° schmilzt.

E. Paternò und P. Spica (4) berichten über einige *Derivate des Harnstoffs und des Sulfoharnstoffs. Monobenzylharnstoff* (5) wird zweckmäfsig durch Wechselwirkung zwischen

(1) Jahresber. f. 1875, 716. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 995. — (3) Vgl. S. 750. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 388; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 81 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1871, 782.

leichen Molekülen cyans. Kalium und Monobenzylaminchlorhydrat bereitet. — *Isodibenzylharnstoff* $\left(CO\langle^{N(C_7H_7)_2}_{NH_2}\right)$ wird in ähnlicher Weise aus Dibenzylamin und cyans. Kalium erhalten. Er bildet grofse harte, bei 124 bis 125° schmelzende Prismen, welche sich kaum in kaltem, beträchtlich in heifsem Wasser sowie in Alkohol lösen. — *Monobenzylsulfoharnstoff* $\left(CS\langle^{NH_2}_{NH(C_7H_7)}\right)$ entsteht analog der betreffenden Sauerstoffverbindung mittelst sulfocyans. Kalium und stellt in Wasser wie in Alkohol lösliche, bei 101° schmelzende Krystalle dar. — *Isodibenzylsulfoharnstoff* löst sich ziemlich in Wasser, reichlich in Alkohol sowie Aether. Er schmilzt bei 156 bis 157°, während der isomere Dibenzylsulfoharnstoff [Strakosch (1)] bei 114° schmilzt.

Nach A. Oppenheim und H. Precht (2) wirken *Acetessigsäure und Anilin* schon bei kurzem Erhitzen unter Bildung von Alkohol, Aceton und *Diphenylharnstoff* auf einander ein, welch' letzterer durch Destillation von dem überschüssigen Anilin getrennt wird. Der Vorgang findet nach folgender Gleichung statt :



$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 + 2 NH_2C_6H_5$$
$$= C_2H_6O + CO(CH_3)_2 + CO(NHC_6H_5)_2.$$

Nach W. Weith (3) giebt folgendes Verfahren eine quantitative Ausbeute an *Diphenylharnstoff*. Scharf getrockneter *Monophenylharnstoff* (aus 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Salzsäure, 1 Mol. Kaliumcyanat) wird mit *Anilin* (1 Mol.) auf 180 bis 190° erhitzt, so lange noch Ammoniak entweicht. Die strahlig-krystallinische Reactionsmasse wird anfangs mit sehr verdünnter Salzsäure, sodann mit heifsem Wasser und schliefslich mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol reinen Diphenylharnstoff. Die Ausbeute beträgt 96 Proc. der theoretischen. — *Monoparatolylharnstoff*

(1) Jahresber. f. 1872, 651. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1098. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 820.

mit Paratoluidin auf 150 bis 170° erhitzt geht in *Ditolylharnstoff* über. Die Ausbeute beträgt 97 Proc. der Theorie. Ditolylharnstoff krystallisirt in farblosen, benzoësäureähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 255°. Mit Paratoluidin und Phosphorchlorür erwärmt liefert er *Tritolylguanidin*.

Löst man, nach W. Michler (1), *Diphenylamin* in Chloroform und leitet *Chlorkohlenoxyd* in langsamem Strom bis zur Sättigung ein, so scheidet sich salzs. Diphenylamin und, beim Verdunsten des Filtrats von demselben, *Diphenylharnstoffchlorid* oder *Diphenylcarbaminsäurechlorid* $CO^{Cl}_{N(C_6H_5)_2}$ als bläulich gefärbtes Salz aus, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen krystallisirt. Mit alkoholischem Kalihydrat zerlegt sich das Harnstoffchlorid in Chlorkalium, Diphenylamin und Kaliumcarbonat. Durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf nicht über 100° im geschlossenen Rohr entsteht aus ihm *unsymmetrischer Diphenylharnstoff* $CO^{NH_2}_{N(C_6H_5)_2}$. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in langen Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Mit festem Kalihydrat destillirt wird er glatt in Diphenylamin, Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Auch Ammoniak wirkt bei 150° unter Bildung von Diphenylamin zersetzend auf ihn ein. Mit Schwefelsäure erwärmt giebt er eine blaue Lösung. — Wird das in Chloroform gelöste Chlorid mit 2 Mol. Anilin eine halbe Stunde hindurch auf 130° erhitzt, so entsteht neben Anilinchlorhydrat *Triphenylharnstoff* $CO^{NHC_6H_5}_{N(C_6H_5)_2}$. Der in weifsen Nadeln krystallisirende Körper schmilzt bei 136°, giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue Lösung und zersetzt sich, mit festem Kalihydrat destillirt, in Anilin, Diphenylamin und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 150° entstehen daraus Diphenylamin und *Carbanilid*:



$$CO^{NHC_6H_5}_{N(C_6H_5)_2} + NH_2C_6H_5 = CO(NHC_6H_5)_2 + NH(C_6H_5)_2.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 396.

aus *Aethylanilin* und *Chlorkohlenoxyd* entstand *Aethylphenylharnstoffchlorid* $CO{}^{Cl}_{N.C_2H_5.C_6H_5}$, welches kleine weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt circa 52° bildet. — Zur Darstellung des *Tetraphenylharnstoffs* aus Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin werden (1) mehr als 2 Mol. Diphenylamin mit 1 Mol. des Chlorids mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 200 bis 220° erhitzt. Aus dem mit Chloroform versetzten Reactionsproduct wird durch trockene Salzsäure das Diphenylamin gefällt. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt der Tetraphenylharnstoff mit einem rothen Farbstoff behaftet zurück, von dem er durch Waschen mit Alkohol getrennt wird. Er ist leicht löslich in kochendem Alkohol und schmilzt bei 183°. Salzsäure spaltet ihn bei 250° in Diphenylamin und Kohlensäure. — *Diphenyldiäthylharnstoff* $CO{}^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2}$, durch allmähliches Eintragen von überschüssigem Diäthylamin in eine gekühlte Chloroformlösung des Diphenylharnstoffchlorids erhalten, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und bildet kleine blätterige, bei 54° schmelzende Krystalle. Mit Kalihydrat destillirt zerfällt er in Diphenylamin, Diäthylamin und Kohlensäure. — Ein isomerer *Diäthyldiphenylharnstoff* $CO\left(N{}^{C_2H_5}_{C_6H_5}\right)_2$ wird aus Aethylphenylharnstoffchlorid (siehe oben) und Aethylanilin erhalten. Er schmilzt bei 79°, ist in Wasser unlöslich aber löslich in heiſsem Alkohol. — *Triphenyläthylharnstoff* $CO\begin{cases}N(C_6H_5)_2\\N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\end{cases}\end{cases}$ bildet kleine Nadeln. — Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zeigen die, die Gruppe $N(C_6H_5)_2$ enthaltenden Harnstoffe die für Diphenylamin charakteristische Blaufärbung. — In analoger Weise wie Anilin wirken auch Toluidine auf Diphenylharnstoffchlorid ein. *Diphenylparatolylharnstoff* $CO(NHC_7H_7)(N{}^{C_6H_5}_{C_6H_5})$ bildet weiſse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 710.

Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Mit Toluidin über 130° erhitzt entstehen aus ihm *Ditolylharnstoff* $CO(NHC_7H_7)_2$ (Schmelzpunkt 256°) und Diphenylharnstoff. Ein aus *Chlorkohlenoxyd* und *Paratoluidin* dargestellter Harnstoff schmolz ebenfalls bei 256°. Durch Destillation mit Kalihydrat spaltet sich Diphenyltolylharnstoff in Diphenylamin, Toluidin und Kohlensäure. — Orthotoluidin wirkt ähnlich wie Paratoluidin auf Diphenylharnstoffchlorid ein.

Ch. Girard und E. Willm (1) erhielten auf dieselbe Weise wie W. Michler *Diphenylcarbaminsäurechlorid*. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach Ihnen bei 85°. Als Nebenproduct entstand *Tetraphenylharnstoff* vom Schmelzpunkt 178 bis 180°.

Nach A. Claus (2) zerfallen *Diphenylharnstoff* und *Diphenylthioharnstoff* beim Erhitzen mit *alkoholischem Ammoniak* in Harnstoff resp. Schwefelcyanammonium und Anilin. Analog zersetzt sich *Benzidinharnstoff*.

W. Michler (3) fand, dafs *Diphenylharnstoff* $CO\begin{matrix}NH_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix}$ (4) sich beim Erhitzen in *Cyansäure* und *Diphenylamin*, *Triphenylharnstoff* in *Phenylcyanat* und Diphenylamin spaltet.

R. Maly (5) stellte durch Mischen der Lösungen von Metallsalzen mit Thioharnstofflösung folgende Verbindungen dar. *Thioharnstoffzinkchlorür* $2\,CSN_2H_4, ZnCl_2$ bildet grofse, farblose, glänzende, meist zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Prismen, welche sich ziemlich leicht in warmem Wasser lösen. Aus ihrer Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink. Mit Salpetersäure behandelt oxydirt sich die Verbindung stürmisch. — *Thioharnstoffzinnchlorür* hat die Formel $SnCl_2, 2\,CSN_2H_4$. — *Thioharnstoffquecksilberchlorid* $HgCl_2, 2\,CSN_2H_4$, besteht aus mikroskopischen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind (6). Es

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 248; Chem. Centr. 1876, 267; vgl. Jahresber. f. 1875, 715. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 693. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 715. Vgl. S. 809 diesen Bericht. — (4) Dieser Bericht S. 754. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 173. — (6) Vgl. S. 757.

ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich ($^1/_{10}$ procentige Thioharnstofflösungen geben noch einen beträchtlichen Niederschlag), unlöslich in Alkohol, Salzsäure und Kochsalzlösung. Sodalösung zersetzt es schon in der Kälte unter Bildung von Schwefelquecksilber. — *Thioharnstoffcadmiumsulfat* $CdSO_4$, $2\,CSN_2H_4$, krystallisirt in weifsen kurzen, oder farblosen längeren Prismen; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. — *Thioharnstoffquecksilberjodid* CSN_2H_4, HgJ_2, bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich nicht in Wasser und in sauren Flüssigkeiten, aber leicht in Alkohol lösen. — *Thioharnstoff und Silberharnstoff* (Mulder) wirken unter Bildung von *Dicyanamid*, *Cyanamid* und *Harnstoff* auf einander ein. — *Thioharnstoff* und frisch gefälltes *oxals. Silber* (je 1 Mol.) in wässeriger Lösung auf circa 100° erwärmt, geben Schwefelsilber, Cyanamid und Oxalsäure. Dieselbe Reaction hat A. Claus studirt (1). Beim Kochen von Silberoxalat mit Thioharnstofflösung entsteht nach Diesem ein Gemenge von Silber, Schwefelsilber und *oxals. Silberthioharnstoff*, $6\,CN_2H_4S$, $C_2O_4Ag_2$. Letztere Verbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen. Sie reagirt neutral; bei 60° zersetzt sie sich unter Silberabscheidung; Schwefelwasserstoff zerlegt sie in Oxalsäure, Silbersulfid und Thioharnstoff. Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie partiell zersetzt. Hierbei, sowie bei der Einwirkung von Silberoxalat auf Thioharnstoff tritt immer Kohlensäure auf. — Nach A. Claus vereinigen sich *Thioharnstoff und Quecksilberchlorid* nach zwei Verhältnissen. $4\,CSN_2H_4$, $HgCl_2$ bildet grofse, wohlausgebildete Krystalle, $2\,CSN_2H_4$, $HgCl_2$ ein kreideartiges Pulver. Diese beiden Verbindungen entstehen auch neben metallischem Quecksilber beim Erhitzen von Thioharnstofflösungen mit Calomel. — *Thioharnstoff* und *Trichloressigsäure* geben beim Erhitzen auf dem Wasserbad sowohl wie im geschlossenen Rohr wesentlich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und vielleicht aufserdem Chloroform und flüchtige orga-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 227.

nische Schwefelverbindungen. In ähnlicher Weise erfolgt die Zersetzung in alkoholischer Lösung.

Nach W. Weith und A. Weber (1) wirkt *Schwefelwasserstoff* auf *Cyananilid*, welches in Benzol gelöst ist, unter Bildung von *Monophenylthioharnstoff* ein, der schon während des Einleitens auskrystallisirt.

Ph. de Clermont (2) empfiehlt, zur Darstellung von *Monophenylthioharnstoff* Anilinchlorhydrat mit Ammoniumthiocyanat (je 1 Mol.) auf dem Wasserbad einige Stunden zu erhitzen (3). Man verdampft hierauf zur Trockne und erhitzt die rückbleibende Masse abermals einige Stunden. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt Monophenylthioharnstoff zurück. Derselbe zerfällt, mit Ammoniak auf 130 bis 140° erhitzt, in Rhodanammonium und Anilin; Salzsäure spaltet ihn, bei 120° im geschlossenen Rohr, in Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Anilin. Bis 180° im geschlossenen Rohr erwärmt zerfällt der Monophenylthioharnstoff in *Diphenylthioharnstoff*, Ammoniak, Anilin und andere Producte. Ph. de Clermont und E. Wehrlin (4) haben nach der soeben beschriebenen Methode sehr leicht *Paratolylthioharnsoff* $CSNH_2NHC_7H_7$ und *Naphtylthioharnstoff* $CSNH_2NHC_{10}H_7$ erhalten. Die erstere Verbindung bildet kleine, farblose, bei 188° schmelzende Blättchen, die einen bitteren, lange anhaftenden Geschmack haben und sich wenig in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, mehr in siedendem Alkohol lösen. Kalihydrat regenerirt aus derselben Paratoluidin. Naphtylthioharnstoff krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen; sein Schmelzpunkt liegt bei 198°. Er bräunt sich an der Luft; in siedender alkoholischer Lösung wird er durch Bleioxyd entschwefelt; er gleicht bezüglich der Löslichkeit dem Tolylthioharnstoff. Fügt man etwas *salpetrige Säure* zu einer Auflösung des Naphtylthioharnstoffs in Schwefelsäure,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 819. — (2) Compt. rend. 82, 512; Bull. soc. chim. [2] 25, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1595. — (3) Jahresber. f. 1868, 672. — (4) Compt. rend. 82, 347; Bull. soc. chim. [2] 26, 125.

so bildet sich unter Entwicklung von Stickoxyden eine braune, flockige Substanz, welche starke Färbkraft besitzt.

Leitet man, nach P. Miquel (1), trockenes Ammoniak durch eine ätherische Lösung von *Sulfocyanacetyl*, so erhält man bei sehr gemäfsigter Einwirkung in geringer Quantität *Acetylthioharnstoff* (Nencki) (2); gewöhnlich scheidet sich eine Verbindung von *Acetamid* und *Thiocyansäure* als gelbes Oel ab, die durch fortgesetztes Einleiten von Ammoniak in Acetamid übergeht. Dieselbe hat einen faden, schwachen Geruch; sie löst sich in Wasser unter Zersetzung und ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Bei der Destillation zerfällt sie in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Acetamid. Durch wässeriges Ammoniak wird die Verbindung in ihre Componenten gespalten. — *Sulfocyanbenzoyl* wird durch wässeriges Ammoniak fast augenblicklich in *Benzoylthioharnstoff* verwandelt, der in farblosen, bei 171° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dieser Harnstoff. Er schmeckt sehr bitter; in heifsem Wasser sowie in Aether und Schwefelkohlenstoff löst er sich schwer, in Alkohol leicht. — Aehnlich wie Ammoniak wirken organische Amine auf Sulfocyanate. *Phenylamin* und *Sulfocyanacetyl* wirken sehr heftig aufeinander ein; man verdünnt sie für die Reaction zweckmäfsig mit der 2 bis 3-fachen Menge Aether. Der dabei entstehende *Phenylacetylthioharnstoff* ist geschmacklos, leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in Wasser löslich; er schmilzt bei 168 bis 169°. Durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien wird er zersetzt, durch letztere unter Bildung von Anilin. Die *Salze* dieses Thioharnstoffs krystallisiren, doch werden sie nur bei kurzer Einwirkung von Säuren erhalten; sonst entstehen Anilinsalze. — *Phenylbenzoylthioharnstoff* $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{cases}$, krystallisirt in seideglänzenden biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, die sich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser lösen. Salpetersäure zerstört

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 104, 252. — (2) Jahresber. f. 1873, 747.

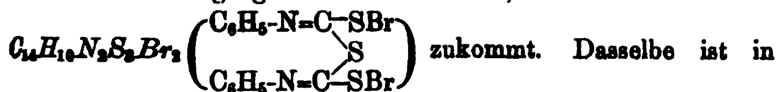
beim Erhitzen diesen Harnstoff; wendet man dieselbe in großem Ueberschuſs an und kühlt man nach der Lösung des Harnstoffs ab, so scheiden sich schwach gelbe Nadeln von *Nitrobenzoylphenylthioharnstoff* $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOC_6H_4NO_2\end{cases}$ ab. Dieselben schmelzen bei circa 230°, sind in Alkohol und Aether wenig löslich und verflüchtigen sich auf Platinblech erhitzt vollkommen. Phenylbenzoylthioharnstoff zerfällt bei fortgesetztem Kochen mit Säuren in *Benzanilid*, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — *Benzoylbenzylthioharnstoff* bildet kleine Prismen, die bei 145° schmelzen; er löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser; nach dem Schmelzen bildet er eine plastische Masse.

Wird, nach A. Fleischer (1), *Diphenylthioharnstoff* zu kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure gegeben, so findet eine energische Einwirkung statt. Wird die Lösung in Wasser gegossen, die sich ausscheidende Nitroverbindung mit Alkohol ausgekocht und der hierbei bleibende Rückstand aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, so erhält man gelbe Krystalle von *Tetranitroazoxybenzol* $C_{12}H_6(NO_2)_4N_2O$. *Diphenylharnstoff* wird von Salpetersäure nicht so energisch angegriffen. — Durch Chromsäure und Uebermangansäure werden aus Diphenylthioharnstoff wahrscheinlich *Phenylsenföl* und *Diphenylharnstoff*, dessen Schmelzp. bei 228° liegt, gebildet. — Durch Erwärmen von *Diphenylthioharnstoff* mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich schweflige Säure und Kohlenoxysulfid. Die mit Wasser verdünnte Reactionsmasse giebt beim Sättigen mit Kalihydrat reichliche Mengen von Anilin und, wenn sie mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit eingedampft wird, nur geringe Spuren eines Barytsalzes.

R. Schiff (2) hat nachgewiesen, daſs bei Einwirkung von *alkoholischem Kali* auf *Senföle* dieselben *Thiocarbaminsäureäther* entstehen, wie beim Erhitzen der Senföle mit absolutem Alkohol auf 110° (Hofmann).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 993. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1316 (Corresp.).

B. Proskauer und E. Sell (1) fanden, dafs *Brom auf Phenylsenföl* ganz anders einwirkt wie Chlor (2). Versetzt man mit dem dreifachen Volum Chloroform verdünntes Senföl mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls mit drei Volumen Chloroform verdünnten Broms, so scheidet sich nach einigen Stunden ein tieforange gefärbtes Product ab, welchem die Formel



$C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2\left(\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}N{=}C\text{-}SBr \\ \qquad\qquad >S \\ C_6H_5\text{-}N{=}C\text{-}SBr \end{array}\right)$ zukommt. Dasselbe ist in Chloroform schwer löslich und wird von Wasser, Alkohol und Eisessig schnell zersetzt. Proskauer und Sell geben für seine Entstehung die Gleichung :



$$3\,(C_6H_5NCS) + Br_2 = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5NC.$$

Isocyanphenyl konnte nur durch seinen Geruch nachgewiesen werden; aus den nach ihm riechenden Mutterlaugen entwickelten sich beim Abdunsten Ströme von Bromwasserstoff; in dem rückbleibenden Harz war neben anderen Producten *Tribromanilin* enthalten. — Durch Wasser wird der neue Körper erst bei 100° unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und Bildung der bromwasserstoffs. Salze von Anilin und von einer *Base* C_6H_5NO angegriffen. Aufserdem scheidet sich die freie Base C_6H_5NO als harzartiger Körper ab; dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in langen weifsen Nadeln erhalten. Diese sind in heifsem Wasser nur wenig löslich; von concentrirter Salzsäure werden sie schwierig aufgenommen und werden aus dieser Lösung durch Alkalien gefällt; mit Platinchlorid bilden sie ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156°. Wird das ursprüngliche orangerothe Product mit Alkohol gekocht, so entwickeln sich Bromwasserstoff und Bromäthyl und nach dem Erkalten schiefsen schwefelgelbe Krystallnadeln an, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3\left(\begin{array}{l} C_6H_5N{=}C{-}S \\ \qquad\quad >S\,| \\ C_6H_5N{=}C{-}S \end{array}\right)$ besitzen (in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1262. — (2) Jahresber. f. 1873, 738; f. 1874, 813.

Mutterlauge findet sich die Base C_6H_5NO). Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol; sie schmelzen bei 152°. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Eisessig auf den orangerothen Körper. Digerirt man sie längere Zeit mit Alkohol, so entwickeln sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure; werden sie mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, so bilden sich Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Anilin. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie in alkoholischer Lösung *Mercaptan*, Anilin und ein Harz. Mit Kupferpulver erwärmt gehen die gelben Krystalle zum Theil in Senföl über; gleichzeitig entstehen Isocyanphenyl und Krystalle unbekannter Zusammensetzung. Bei der Digestion mit alkalischem Bleihydrat liefern sie Kohlensäure und *Diphenylharnstoff*; zugleich entsteht schweflige Säure. Es gelang nicht, den gelben Körper durch Erhitzen von *Phenylsenföl mit Schwefel*, oder von *Carbodiphenylimid mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff* darzustellen. — Durch Behandeln von *Phenylsenföl mit Schwefelwasserstoff* bei gewöhnlicher Temperatur entstehen *Thiocarbanilid* und Schwefelkohlenstoff.

J. Dünner (1) erhielt durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *Orthoamidophenol* (durch Zersetzen einer Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Kalihydrat erhalten) *mit Schwefelkohlenstoff* im Wasserstoffstrom



Oxyphenylsenföl $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. + CS_2 = H_2S + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\NCS\end{matrix}\right.$.

Das Kochen wurde fortgesetzt, bis Schwefelwasserstoff sich nicht mehr entwickelte; durch Umkrystallisiren der so und beim Verdunsten des Alkohols erhaltenen gelblichgrauen krystallinischen Krusten aus Alkohol und siedendem Wasser wurden bei 196° schmelzende, breite Nadeln erhalten, welche fast farblos waren. Die neue Substanz ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; über ihren Schmelzpunkt erhitzt verkohlt sie. Sie krystallisirt aus Ammoniak, in welchem sie sich leicht löst, unverändert; auf Zu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 465.

satz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung fallen weiße Flocken, die sich beim Kochen nicht schwärzen. Siedendes Anilin zersetzt Oxyphenylsenföl unter Bildung von Schwefelwasserstoff; Salzsäure zerlegt dasselbe bei 170° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Amidophenol.

C. Bodewig (1) hat die Krystallformen des *kohlens.*, *schwefels.* und *milchs. Guanidins*, von ersterem auch die Circularpolarisation bestimmt. Das Carbonat krystallisirt in trapez. hemiëdrischen Formen des tetragonalen Systems; das Sulfat krystallisirt regulär, das Lactat rhombisch. Das Sulfat ist nicht circularpolarisirend.

M. Nencki (2) stellte durch Erhitzen von *butters. Guanidin* (durch Zersetzung des kohlens. Salzes mit normaler Buttersäure erhalten) *Propylenguanamin* $C_6H_{11}N_5$ dar. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 230° wird die schwach gelb gefärbte Schmelze mit heifsem Wasser ausgezogen und aus dem Filtrat durch concentrirte Natronlauge die neue Base als weifser krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird das salzs. Salz dargestellt (hierbei scheidet sich ein stickstoffreicherer Körper in amorphen Flocken ab), dieses aus Alkohol umkrystallisirt und mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base erhält man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in reinem Zustande. Sie krystallisirt in wasserfreien, rechtwinkeligen Tafeln, oder in kugeligen Krystallen, oder in Sphenoïden mit krummen Flächen. Sie löst sich in 53·7 Thl. Wasser bei 14·5°, in 7 Thl. Wasser bei 100°. Aus der wässerigen Lösung fällt Propylenguanamin auf Zusatz starker Natronlauge aus; durch Ammoniak wird es weder aus der sauren, noch aus der neutralen Lösung gefällt. In Alkohol und in Säuren löst es sich leicht; seine *Salze*, gut krystallisirend, sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Propylenguanamin sublimirt bei circa 210° und verflüchtigt sich gröfstentheils bei 230° ohne zu schmelzen, mit Hinterlassung eines geringen gelben

(1) Pogg. Ann. 157, 122, 125. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 228.

Rückstandes. Aus 50 g butters. Guanidin erhält man 4 bis 5 g dieser Base, deren Bildung nach der Gleichung erfolgt :



$$3\,(CN_3H_5, C_4H_8O_2) = CH_3CH_2CH{=}C_3N_5H_5 + 2\,C_4H_8O_2NH_3 + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Das verwitternde *salzs.* Salz, $C_6H_{11}N_5HCl$, $1^1/_2$ H_2O, krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen und Blättchen. Eine Doppelverbindung $C_6H_{11}N_5$, NO_3Ag erhält man beim Erwärmen der concentrirten wässerigen Lösung von Propylenguanamin mit überschüssigem salpeters. Silber. — *Isopropylenguanamin* $C_6H_{11}N_5$, der vorigen Base analog dargestellt, bildet spitze Rhomboëder, löst sich in 176·7 Thl. Wasser bei 18°, in 48·6 Thl. bei 100°. In Alkohol löst es sich leichter, jedoch weniger leicht als das normale Propylenguanamin (bei 17° in 18 Thl. 90 procentigen Alkohols). Aus seinen Lösungen wird Isopropylenguanamin durch Ammoniak gefällt. Aus 50 g kohlens. Guanidin erhält man 7 g dieser Base. Das *Nitrat* derselben, $C_6H_{11}N_5$, NO_3H, krystallisirt in kleinen, aus concentrischen Nadeln bestehenden Drusen; das *Argentonitrat* $C_6H_{11}N_5$, NO_3Ag, das in Wasser leichter löslich ist als das der normalen Base, krystallisirt beim Stehen seiner Lösungen über Schwefelsäure in prismatischen Krystallen. — M. Nencki (1) berichtet ferner über die Spaltungsproducte des *Acetoguanamins* (*Methylenguanamin*). Erhitzt man 1 Thl. dieser Base $1^1/_2$ Stunden hindurch am Rückflufskühler mit 2 Thl. Aetzkali (in 4 Thl. Wasser gelöst), so spaltet sich das Acetoguanamin in das *Guanid* $C_4N_4H_6O$ und Ammoniak nach folgender Gleichung :



$$C_4N_5H_7 + H_2O = C_4N_4H_6O + NH_3.$$

Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu der Kaliverbindung des neuen Körpers, aus welcher durch verdünnte Essigsäure das Guanid kreideweifs, krystallinisch ausgefällt wird. Rein erhält man die Base durch Zersetzen des salzs. Salzes mit essigs. Kali. 10 g Guanamin geben 8 g der neuen Verbindung. Diese ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und Ammoniak so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineral-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 232.

säuren, mit denen sie leicht lösliche, krystallisirende *Salze* bildet. In caustischen Alkalien ist das Guanid leicht löslich; aus diesen Lösungen wird es mit Alkalihydrat verbunden durch Alkohol gefällt. Das *chlorwasserstoffs.* Salz $C_4N_4H_6O$, HCl bildet rhombische Nadeln; das *Kali*salz hat die Formel $(C_4N_4H_6O, KOH)_2$, $1^1/_2\,H_2O$, das *Natron*salz $C_4H_6N_4O$, NaOH, H_2O. Eine Auflösung von Guanid in Salpetersäure giebt mit salpeters. *Silber* einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4H_6N_4O$, $AgNO_3$. — 1 Thl. Acetoguanamin wird von 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure unter Temperaturerhöhung gelöst. Erwärmt man dann auf dem Sandbad bis 150°, so findet eine lebhafte Reaction statt, wobei die Temperatur bis auf 180° steigt. Der nach dem Erkalten durch absoluten Alkohol ausgeschiedene voluminöse Niederschlag wird nach dem Trocknen in Wasser gelöst, die Schwefelsäure aus der Lösung entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die so erhaltenen Nadeln bestehen aus *salzs.* Guanamid $C_4N_3H_5O_2$, HCl. Das *Guanamid*, welches nach der Gleichung:



$$C_4H_7N_5 + 2\,H_2O = C_4N_3H_5O_2 + 2\,NH_3$$

entsteht, ist in Wasser, Säuren und Alkalien sehr leicht löslich, wenig löslich in Alkohol. Aus einer heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen rhombischen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 20 Proc. der theoretischen. Durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung des salzs. Salzes mit alkoholischem Platinchlorid und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man gelbe, aus concentrischen Nadeln bestehende Drusen von der Zusammensetzung $(C_4N_3H_5O_2, HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$. — Durch 5 bis 6 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 wird Guanamid unter heftiger Reaction zu *Cyanursäure*, Kohlensäure und Wasser oxydirt:



$$C_4N_3H_5O_2 + 4\,O = C_3N_3H_3O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Chlor wirkt auf concentrirte wässerige Lösungen von Guanamid unter Bildung von *Dichlorguanamidin*: $C_4N_3H_5O_2 + 4\,Cl + H_2O = C_4H_5N_3Cl_2O_3 + 2\,HCl$ ein. Dasselbe ist in kaltem Wasser

nicht, in heifsem schwer löslich und scheidet sich bei der Reaction als glänzend weifser krystallinischer Körper ab. In Natronlauge ist das Dichlorguanamidin löslich, Salzsäure scheidet es daraus zum gröfsten Theil unverändert ab. Durch längeres Kochen mit Wasser, schneller durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung wird es in *Cyanursäure* und einen nach Chloroform riechenden Körper, vielleicht *Methylenchlorid*, zerlegt. Nascenter Wasserstoff regenerirt aus ihm etwas Guanamid. Es krystallisirt wasserfrei und zersetzt sich bei 140° vollständig. — Brom wirkt unter Bildung von *Tribromguanamidin* $C_4N_3H_4Br_3O_3$ auf erwärmte wässerige Guanamidlösungen ein. Dieses Bromid bildet mikroskopische Krystalle und löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether; mit ersterem gekocht zerfällt es rasch in Cyanursäure und *Bromoform*. — Wird durch *Acetoguanamin*, welches mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Acetoguanamin zu einem dünnen Brei angerührt ist, ein langsamer Chlorstrom geleitet, so bildet sich, nachdem die Flüssigkeit vorübergehend eine dickliche Consistenz angenommen hat, ein körniger Niederschlag von *Dichloracetoguanamin* $C_4H_5N_5Cl_2$. Dieses löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkalien und wird aus letzteren, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung, durch Salz- oder Essigsäure abgeschieden. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, wobei sich viel Chlor entwickelt, Schwefelsäure oder Salpetersäure geht es in ein *basisches Dichlorguanamin* über. Diese Modification, welche auch entsteht, wenn Chlor sehr lange auf Acetoguanamin einwirkt, ist in Mineralsäuren und concentrirten organischen Säuren leicht löslich; beim Eindampfen der Lösungen, auch der oxalsauren, scheidet sie sich unverändert aus. Sie wird aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt; durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie in rhombischen Nadeln. Das *Platin*salz hat die Zusammensetzung $(C_4H_5Cl_2N_5)_2PtCl_4(HCl)_2$, das *Argentonitrat* : $C_4H_5N_5Cl_2, NO_3Ag$. — Das Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Acetoguanamin entwickelt mit Bromwasserstoffsäure erwärmt Brom. — *Formoguanamin*, das gegen Säuren und Alkalien sehr beständig

ist, wird von Oxydationsmitteln entweder nicht angegriffen oder vollständig zerstört. Concentrirte Schwefelsäure greift es nur sehr schwer und unter völliger Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure an. Aehnlich wirken Chlor und Brom.

E. Bandrowski (1) hat *Butylenguanamin* $C_7H_{13}N_5$ und *Amylenguanamin* $C_8H_{15}N_5$ untersucht. Die Darstellung geschah analog der des Propylenguanamins (2). Die erstere Base, aus *isopropylenessigs. Guanidin* erhalten, krystallisirt in glänzend weißen rhombischen Nadeln, welche bei 100° sublimiren und bei 172 bis 173° schmelzen. Der Erstarrungspunkt liegt bei 127°. In kaltem Wasser ist diese Base ziemlich schwer, in heißem leichter, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt wasserfrei. Aus 50 g kohlens. Guanidin werden 4 bis 5 g der neuen Base erhalten, neben der ein amorpher, in Wasser vollkommen unlöslicher Körper entsteht, der durch Natronlauge und starke Mineralsäuren gelöst, durch organische Säuren (aus der alkalischen Lösung?) gefällt wird. Butylenguanamin ist eine sehr schwache Base; das *Acetat*, feine büschelförmig vereinigte Nadeln bildend, zersetzt sich schon an der Luft. Das *salzs. Salz* $C_7H_{13}N_5$, HCl scheidet sich aus stark concentrirten Lösungen in gut ausgebildeten glänzenden Nadeln aus, die äußerst leicht löslich in Wasser sind. Das *schwefels. Salz* $C_7H_{13}N_5$, SO_4H_2 krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen. Ein *Argentonitrat* $C_7H_{13}N_5$, $AgNO_3$, wurde erhalten durch Erwärmen und Filtriren einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen der Componenten; es krystallisirt in zarten, glitzernden, schwer löslichen Nadeln, welche sich am Licht bräunen. — Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Base wurde ein *Butylenguanamid* $C_7H_{11}N_3O_2$ erhalten, welches mit Salpetersäure oxydirt *Cyanursäure* liefert (wohl neben *Butylisonitril*). — *Amylenguanamin*, aus dem Guanidinsalz der normalen Capronsäure dargestellt, läßt sich nur aus dem *Chlorhydrat*, welches in flachen,

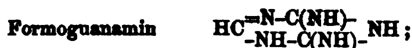
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 240. — (2) Vgl. S. 763.

gut ausgebildeten Nadeln krystallisirt, rein erhalten. Es bildet glitzernde, mikroskopische, quadratische Pyramiden, welche bei 177 bis 178° schmelzen. Der Erstarrungspunkt liegt bei 144°. Die Krystalle sind wasserfrei, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

M. Nencki (1) giebt für die Bildung von *Guanaminen aus den Guanidinsalzen einbasischer Fettsäuren* das allgemeine Schema :



W. Weith (2) schlägt für die Guanamine und ihre Derivate nachstehende Formeln vor, die auch von M. Nencki (3) gebilligt werden :











Auf eine Abhandlung von M. Nencki (4) : Ueber die *Constitution* der *Guanamine* und der *polymeren Cyanverbindungen*, muſs verwiesen werden.

Harnsäure und Verwandtes.

E. Mulder (5) veröffentlicht Seine (6) Untersuchungen über *Harnsäure* und verwandte Körper im Zusammenhang.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 244. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 458. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1013. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1008; siehe auch diesen Bericht S. 309. — (5) Arch. néerland. 1875, 10, 290. — (6) Jahresber. f. 1871, 743; f. 1873, 748, 753; f. 1874, 784; f. 1875, 726, 729.

J. Mallet (1) veröffentlicht eine historisch-kritische Abhandlung über die Constitutionsformeln des *Harnstoffs*, der *Harnsäure* und ihrer Derivate.

H. Hill (2) hat die *Harnsäureäther* untersucht, von denen bis jetzt nur der Di- und der Triäthyläther durch Drygin (3) dargestellt waren. Trockenes harns. Blei wurde zur Darstellung des Methyläthers (4) mit 1 Mol. Jodmethyl, welches mit dem doppelten Gewicht Aether verdünnt war, 12 bis 16 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt. Die so erhaltene *Methylharnsäure* $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ (+ $^1/_2$ H_2O) krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen dünnen Prismen, schmilzt erst über 360° unter vollständiger Zersetzung und ist in 250 Theilen siedenden Wassers löslich. In kaltem Wasser oder in siedendem Alkohol ist sie fast unlöslich; sie ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung röthet Lackmustinctur nur schwach. Die Methylharnsäure löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge und wird auf Zusatz von Säuren aus kalten concentrirten Lösungen als gelatinöser, aus heifsen oder verdünnten Lösungen als krystallinischer Niederschlag gefällt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Aether, welcher die Murexidreaction giebt, scheinbar unverändert auf. — Aus alkalischen Lösungen scheiden sich auf Zusatz von Alkohol die *Salze* :


$K_2C_5H(CH_3)N_4O_3$, 3 H_2O resp. $Na_2C_5H(CH_3)N_4O_3$, 3 H_2O

aus. Die Salze $KC_5H_2(CH_3)N_4O_3, H_2O$, $Ca[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2, 3H_2O$, $Ba[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2, 4H_2O$ werden durch Einwirkung der Säure auf die betreffenden Carbonate in der Siedehitze und Versetzen der so erhaltenen Lösungen mit Alkohol bereitet. Eine Lösung des *Monobaryum*salzes giebt mit Natriumsulfat das Salz $NaC_5H_2(CH_3)N_4O_3$, H_2O. Aus einer Lösung der Säure in heifsem Barytwasser krystallisirt beim Erkalten das Salz $BaC_5H(CH_3)N_4O_3$, $3^1/_2$ H_2O in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. — Wird *Methylharn-*

(1) Sill. Am. J. [3] **10**, 185; **11**, 291. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 370, 1090; Sill. Am. J. [3] **12**, 428. — (3) Jahresber. f. 1864, 629. — (4) Die Bezeichnung „Aether“ ist nicht gerechtfertigt; Harnsäure und Methylharnsäure sind beide zweibasische Säuren.

säure eine Zeit lang mit bei 0° gesättigter *Salzsäure* auf 170° erhitzt, so spaltet sie sich in *Glycocoll*, *Methylamin*, Ammoniak und Kohlensäure. — Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach der Methode von Claus und Emde (1) oxydirt, liefert Methylharnsäure *Methylallantoïn* und vielleicht *Methylallantoïnsäure*. Ersteres, $C_4H_5(CH_3)N_4O_3$, krystallisirt in klaren, monoklinen Prismen, ist leicht löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol; in Aether löst es sich nicht. Wird zu seiner heifsen concentrirten Lösung Silbernitrat und dann überschüssiges Ammoniak gesetzt, so fällt die Verbindung $AgC_4H_4(CH_3)N_4O_3$ in Form kurzer, in heifsem Wasser leicht löslicher Prismen nieder. — Wird Methylallantoïn nach Baeyer's Angaben (2) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man *Methylhydantoïn*, dessen Eigenschaften mit den von Neubauer (3) angegebenen übereinstimmen. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylallantoïn scheint *Sarkosin* zu entstehen. — Bei *Oxydation* der Methylharnsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 wird eine Lösung erhalten, die bei Zusatz von Ammoniak sich tief-purpurn färbt, aus der jedoch krystallisirende Producte sich nicht darstellen lassen. Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure (hierbei wurde auch *Harnstoff* gebildet) gab dasselbe Resultat, wodurch die Abwesenheit von Alloxan unter den Oxydationsproducten bewiesen war. — Wird Methylharnsäure in eine möglichst geringe Quantität concentrirter Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Calciumcarbonat nach dem Verdünnen neutralisirt, die Kohlensäure der Flüssigkeit durch Stehenlassen im Vacuum entzogen, sodann dieselbe reichlich mit Alkohol verdünnt und filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat bei sorgfältigem Zusatz von Ammoniak ein dicker, halbgelatinöser Niederschlag von *methylalloxans. Calcium* ab, welches, bei 100° getrocknet, die Formel $C_4H(CH_3)N_2O_5Ca$ besitzt. Wird hingegen zuerst Ammoniak, dann Alkohol der

(1) Jahresber. f. 1874, 848. — (2) Jahresber. f. 1861, 465; f. 1864, 632. — (3) Jahresber f. 1866, 381.

Lösung zugesetzt, so scheidet sich ein flockiges Kalksalz von etwas höherem Calciumgehalt ab. Nach dem Trocknen ist das Kalksalz der Formel $C_4H(CH_3)N_2O_5Ca$ nur wenig löslich in kaltem Wasser und wird daraus durch Alkohol mit 20·46 Proc. Calcium gefällt. Mit einem Wasserdampfstrom behandelt liefert es ein methylaminhaltiges Destillat. — *Methylalloxan* ist in saurer Lösung sehr beständig. Erst bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwindet die rothe Farbe und die Lösung enthält *Methylparabansäure* (1). Diese wird am besten durch Erhitzen von *Methylharnsäure* mit 5 bis 6 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·30 dargestellt; man erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak sich nicht mehr färbt. Der Ueberschuſs der Säure wird durch Erwärmen vertrieben; den mit etwas Wasser verdünnten Rückstand zieht man mit Aether aus, welcher dann beim Verdunsten einen bald in durchscheinenden Prismen krystallisirenden Rückstand hinterläſst. Die abgepreſsten Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die Ausbeute beträgt 10 bis 14 Proc. der theoretischen.

L. Medicus (2) untersuchte die Zersetzung der *Uroxansäure durch Wasser.* Beim Kochen damit entwich Kohlensäure; die eingeengte Lösung hinterlieſs beim Verdunsten einen sauren Syrup, der mit Baryumcarbonat neutralisirt und dann in Wasser gelöst wurde. Alkohol fällte daraus *Baryumglyoxalylharnstoff* $(C_3N_2H_3O_3)_2Ba$; die Lösung enthielt noch Harnstoff. Die Zersetzung wird durch die Gleichung :



$$C_5H_8N_4O_6 = CO_2 + CON_2H_4 + C_3H_4N_2O_3$$

ausgedrückt. Allantoïnsäure, welche Mulder unter den Zersetzungsproducten der Uroxansäure nachgewiesen hat (3), fand Medicus nicht. Auf theoretische Betrachtungen, diese Reaction betreffend, sei verwiesen. Der Glyoxalylharnstoff scheint mit dem aus *Oxonsäure* (4) entstehenden Product identisch zu sein.

(1) Dessaignes, Jahresber. f. 1855, 730; Strecker, Jahresber. f. 1861, 536. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1162. — (3) Jahresber. f. 1875, 726. — (4) Daselbst, 727.

Nach E. Grimaux (1) bildet sich *Allantoïn* bei 10-stündigem Erhitzen auf 100° von *Glyoxylsäure* (1 Thl.) und *Harnstoff* (2 Thl.) Die Masse wird mit dem 4-fachen Gewicht siedenden Alkohols ausgezogen und der Rückstand in der 12 bis 15-fachen Menge kochenden Wassers gelöst. Die beim Erkalten ausfallenden harten, glänzenden Krystalle von *Glyoxyldicarbamid* werden zur Reinigung in 25 Thl. Wasser von 100° gelöst; diese Lösung läfst man sehr langsam erkalten. Reactionen und Krystallformen des *Glyoxyldicarbamids* stimmen mit denen des *Allantoïns* überein. Die Formel des letzteren ist daher :



F. Salomon (2) hat die Identität des aus oxalurs. Silber mit Jodäthyl erhaltenen *Oxalursäureäthers* und des aus Harnstoff und Aethyloxalylchlorid dargestellten nachgewiesen [Grimaux (3), Henry (4)]. Mit salpeters. Silber zersetzt sich der Aether, welcher bei 177 bis 178° unter Zersetzung schmilzt, in das Disilbersalz der *Parabansäure*, mit Barythydrat in oxals. Baryum, Harnstoff und Alkohol, mit alkoholischem Ammoniak bei 120° in *Oxalan* und Alkohol, mit heifsem Wasser und verdünnten Säuren in Oxalsäure, oxals. Harnstoff und andere Producte. — Um den Aether darzustellen erhitzt Er oxalurs. Silber mit einem kleinen Ueberschufs von Brom- oder Jodäthyl in absolutem Alkohol 1/2 bis 1 Stunde hindurch am Rückflufskühler.

N. Menschutkin (5) veröffentlicht ausführlicher Seine Versuche über *Dimethylparabansäure* (6).

Derselbe (7) zeigt, dafs *dialurs. Ammoniak*, nach den Methoden von Liebig und Wöhler (8) und von

(1) Compt. rend. 83, 62; Bull. soc. chim. [2] 26, 482. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 374. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 191. — (4) Jahresber. f. 1871, 748. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. 21, 25; Mélanges phys. chim. 9, 309. — (6) Jahresber. f. 1875, 728. — (7) Ann. Chem. 182, 70; N. Petersb. Acad. Bull. 1876, 22, 519. — (8) Ann. Chem. Pharm. 26, 276.

Strecker (1) erhalten, die Zusammensetzung $C_7H_8(NH_4)_2N_4O_{10}$ besitzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei Gegenwart von kohlens. Ammoniak geht es in ein Salz $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$ über, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Diese Zusammensetzung schrieben Liebig und Wöhler dem ersterwähnten, in Nadeln krystallisirenden Salze zu. In kochendem Wasser ist das zweite Salz schwer löslich, unter Verwandlung in das erste Salz. — Das *Kaliumsalz* $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ wird erhalten durch Wechselwirkung von essigs. Kalium und dialurs. Ammonium. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich an der Luft schwach rosa färben. In kochendem Wasser ist es schwer löslich; bei andauerndem Erhitzen mit Wasser (circa 20 Stunden) zersetzt es sich vollständig. In schwacher Kalilauge ist das Salz löslich; aus dieser Lösung wird es durch Essigsäure ausgeschieden. Bis 125° erwärmt erleidet es keinen Gewichtsverlust. — Ein anderes Kaliumsalz von der Formel $C_4H_3KN_2O_4$ entsteht aus dem vorigen Salz durch Krystallisiren bei Gegenwart von kohlens. Kalium. Dasselbe Salz wird aus Alloxan, kohlens. Kalium und Blausäure (Strecker) erhalten. Durch kochendes Wasser wird es sogleich in das Salz $C_7H_6K_2N_4O_{10}$ verwandelt. Das *Natriumsalz* $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$, $^1/_2$ H_2O krystallisirt in langen weifsen Nadeln. Es wird auch aus *Alloxantin* durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in dessen siedende Lösung und Neutralisation derselben durch Natriumcarbonat erhalten. — Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von *Alloxan* (5 g) Blausäure und dann tropfenweise Ammoniak und behandelt man den entstandenen Niederschlag (dialurs. Ammoniak und Oxaluramid) mit möglichst wenig kochendem Wasser, so fällt auf Zusatz von essigs. Natrium zu der filtrirten Lösung dialurs. Natrium aus. Letzteres Salz entsteht auch bei Einwirkung von kohlens. Natrium auf blausäurehaltige Alloxanlösung. Das Natriumsalz verliert $^1/_2$ Mol. Wasser bei 130°, es kann indessen bis 160° erwärmt werden, ohne sich sodann weiter zu

(1) Jahresber. f. 1859, 371.

verändern. Siedendes Wasser zersetzt es erst bei längerer Einwirkung. Das Salz $C_4H_3NaN_2O_4$ zu erhalten gelang nicht. — Dialurs. *Baryum* existirt nur von der Zusammensetzung $C_7H_6BaN_4O_{10}$; es wird aus den Lösungen des Kalium- oder Natriumsalzes durch Chlorbaryum als weifser krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag abgeschieden. — Das *Calciumsalz* gleicht dem Baryumsalz; das *Kupfersalz* ist ein röthlich-grauer Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Silbernitrat wird von dialurs. Salzen in der Kälte fast momentan reducirt. — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf trockene dialursaure Salze war ein aschenfreies Product nicht zu erhalten. (Vgl. Tartronaminsäure, diesen Bericht S. 779).

Nach J. Murdoch und O. Doebner (1) wird lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes *Alloxantin* durch 3 bis 4stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Oxalsäure und *hydurils. Ammoniak* verwandelt. Beim fractionirten Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Rohproductes scheidet sich zuerst Hydurilsäure, später Oxalsäure aus. Durch Erhitzen von Alloxantin in einem offenen Apparat auf 170° und Untersuchung der entweichenden Gase wurde nachgewiesen, dafs $^2/_3$ Volum derselben aus Kohlensäure, $^1/_3$ Vol. aus Kohlenoxyd bestehen. Die Ausbeute an Hydurilsäure entsprach der Theorie. Wird Alloxantin bei Luftzutritt auf 170° erhitzt, so treten an Stelle der Oxalsäure deren Spaltungsproducte, Kohlensäure und Kohlenoxyd, auf und die Hydurilsäure bleibt, vorzüglich bei längerem Erhitzen, als solche zurück. Mit Wasser auf 170° erhitzt geht das Alloxantin nicht in Hydurilsäure über, da diese bei ungefähr derselben Temperatur durch Wasser zersetzt wird. — Lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes *Alloxan* erleidet bei 170° dieselbe Zersetzung wie Alloxantin. Die Annahme, dafs Alloxan hierbei zuerst in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure zerfällt, konnte durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1102.

den Versuch nicht bestätigt werden. Die Umsetzung des Alloxans erfolgt nach dem Schema :



$$10 C_4H_2N_2O_4 + 10 H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_3H_2O_4 + 10 CO_2 + 4 CO + 8 NH_3.$$

An der Luft auf 170° erhitzt giebt Alloxan keine Hydurilsäure, da das Krystallwasser schon unter dieser Temperatur sich verflüchtigt und aus wasserfreiem Alloxan keine Hydurilsäure erhalten werden kann. — Nach mehrstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende wässerige Lösung von Alloxantin gelang es, neben den sonstigen Reductionsproducten Hydurilsäure nachzuweisen.

Amide sonstiger Säuren.

H. Beckurts und R. Otto (1) erhielten gute Ausbeuten von *Monchloracetamid*, als Sie ammoniakalische Lösungen von Monochloressigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten liefsen (2).

E. Mulder (3) berichtet über β-Amido- und β-Guanidopropionsäure. *β-Amidopropionsäure* wird am besten erhalten, wenn man 1 Thl. β-Jodpropionsäure (4) mit 20 Thl. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Ammoniaks mehrere Wochen stehen läfst, dann die Lösung mit Bleiglätte eindampft, den Rückstand mit Wasser auszieht, diesen Auszug mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft. Der Rest der Flüssigkeit erstarrt unter dem Exsiccator; die abgeprefsten Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Alkohol fractionirt gefällt. Die so erhaltene β-Amidopropionsäure schmilzt gegen 180°, unter Zersetzung in Ammoniak und *Acrylsäure*; gröfsere Krystalle besitzen oft den Schmelzp. 190°. — *Salze. β-Guanidopropionsäure* $C_4H_7N_3O_2$, HCl + H_2O,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1591, Anmerk. — (2) Vgl. P. Meyer, Jahresber. f. 1875, 781. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1902. — (4) Vgl. S. 776.

ist eine hygroskopische, in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 130 bis 140° ihr Krystallwasser verliert, über 140° sich zersetzt. Im Anschlufs an obige Mittheilungen giebt Mulder zur *Darstellung von Glycerinsäure* und *β-Jodpropionsäure* folgende Vorschriften. 50 g Glycerin, 50 g Wasser, 50 g rothe rauchende Salpetersäure werden wie gewöhnlich in einer Röhre geschichtet; nach 3 bis 4 Tagen dampft man den Inhalt dreier solcher Röhren bis auf 270 g ein. Sodann werden der mit 1834 g Wasser verdünnten Masse 400 g Bleiweifs hinzugefügt, worauf man dieselbe nach 24 Stunden 2 Stunden hindurch auf 61 bis 65° erwärmt. Die decantirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten reines *glycerins. Blei* ab; die Mutterlaugen verwendet man zum Ausziehen des Rückstandes. 1 kg Glycerin liefert 0·5 kg glycerins. Blei. Zur Bereitung von β-Jodpropionsäure werden 100 g dieses Salzes in Wasser suspendirt, zu vier Antheilen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die gesammten Flüssigkeiten auf 100 g eingedampft. 150 g dieser Lösung versetzt man mit 203 g Jod und giebt allmählich 26 g in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor zu, wodurch man unter Entbindung von Jodwasserstoff eine nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von β-Jodpropionsäure erstarrende Masse gewinnt.

Nach J. Guareschi (1) wirkt *Brom* (4·5 cbcm) auf in Wasser (12 bis 13 cbcm) vertheiltes *Asparagin* (12 g) mit grofser Energie ein. Es bilden sich bei dieser Reaction Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromammonium, *Bromoform*, *Tribromacetamid*, *Dibromacetamid* und eine bei 105° bis 110° schmelzende Substanz, die gewöhnlich dem Tribromacetamid beigemengt ist. Wird die resultirende rothe Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, dieser verdunstet und der über Schwefelsäure allmählich erstarrende Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, so schiefst zuerst Tribromacetamid an, während Dibromacetamid (Schmelzpunkt 156 bis 157°, Erstarrungspunkt circa 125°) aus den Mutterlaugen, welche durch Ammoniak neutralisirt werden,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 375; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1436.

sich abscheidet. — Tribromacetamid CBr_3CONH_2 krystallisirt in glänzend weifsen Lamellen, die bei 119·5 bis 121° schmelzen und bei 96° sich wieder bilden. Es ist in Alkohol, Aether und kaltem Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Bromoform, Kohlensäure und Ammoniak. *Jod* wirkt auf Asparagin, *Brom* auf *Asparaginsäure* nicht ein (1). — *Glycerin* sowohl als *Phenol* wirken beim Erhitzen auf Asparagin ein; die Producte sind nicht untersucht. Nascenter Wasserstoff bildet aus Asparagin geringe Mengen von *Bernsteinsäure*. — Ein Theil krystallisirten Asparagins löst sich bei :

	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Theilen Wassers :	105·26	55·86	28·82	17·45	11·11	3·58	1·89.

Ein Theil Asparaginsäure löst sich bei :

	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
in Theilen Wassers :	376·3	256·4	222·2	149·9	89·3	57·4	32·0	18·6.

Beim Erhitzen von Asparagin (32 g), welches mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft war, im Paraffinbad, 10 Stunden anfangs auf 120°, später auf 140° und schliefslich 24 Stunden auf 180 bis 200° im Kohlensäurestrom, wurde ein Rückstand gewonnen, welcher an heifses Wasser eine beim Erkalten sich ausscheidende weifse Substanz abgab. Wird dieselbe durch Ammoniak aufgenommen, so kann aus dieser Lösung ein weifses Silbersalz gefällt werden, welches in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist und bei 70 bis 80° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}Ag_2N_3O_{10}$ besitzt (*Diargentotriasparaginat*). Ein anderes Mal wurde ein *Diargentotetrasparaginat* $C_{16}H_{20}Ag_2N_4O_{13}$ erhalten. Die ammoniakalische Lösung des in Wasser unlöslichen Theils giebt mit Chlorbaryum und Silbersalzen Niederschläge; der Silberverbindung kommt die Formel $C_8H_7AgN_2O_5$ zu (2).

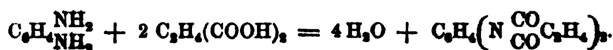
N. Menschutkin (3) hat einige Derivate des Succinimids untersucht. *Aethylsuccinimid* $C_4H_4O_2(C_2H_5)N$, bildet sich

(1) Jahresber. f. 1871, 838. — (2) Vgl. Pasteur, Jahresber. f. 1851, 390; Schaal, Jahresber. f. 1871, 789. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1025 (Corresp.); Ann. Chem. 182, 90; N. Petersb. Acad. Bull. 22, 145.

leicht bei der *Destillation* des *sauren bernsteins. Aethylamins* oder einfacher der Lösungen dieser Bestandtheile in dem angeführten Verhältnifs. Aethylsuccinimid siedet bei 234° und schmilzt bei 26°; seine Dampfdichte entspricht obiger Formel. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; durch Erwärmen mit Barytwasser geht es in *äthylsuccinamins. Baryum* über; Aetzkali zerlegt es in Bernsteinsäure und Aethylamin. — *Methylsuccinimid* $C_4H_4O_2(CH_3)N$ siedet bei 234° und schmilzt bei 66·5°; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, aus letzterem krystallisirt es in breiten Lamellen. — Beim Zusammenbringen heifser concentrirter Lösungen von *Mercursuccinimid und Cyanquecksilber* entsteht die Verbindung $(C_4H_4O_2N)_2Hg.Hg(CN)_2$, welche beim Erkalten in mikroskopischen Rhomben und Parallelogrammen krystallisirt. *Cyansuccinimid* konnte daraus nicht erhalten werden.

Nach N. Menschutkin (1) wirken *isocyans. Methyl* und *Methylsuccinimid* unter Bildung schlecht charakterisirter Producte aufeinander ein. *Isocyans. Aethyl* verbindet sich weder mit *Methyl-* noch mit *Aethylsuccinimid.*

Nach R. Biedermann (2) findet folgende Umsetzung statt, wenn man ein Gemisch von *Bernsteinsäure* und *Metaphenylendiamin* (Schmelzpunkt 140°) etwa ½ Stunde hindurch bei 200° im Schmelzen erhält :



$$C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + 2\,C_2H_4(COOH)_2 = 4\,H_2O + C_6H_4\left(N{CO \atop CO}C_2H_4\right)_2.$$

Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt ein in heifsem Eisessig in geringer Menge löslicher Körper, der beim Erkalten dieser Lösung in glänzenden Kryställchen ausfällt. Das beste Mittel, denselben umzukrystallisiren, ist rauchende Salpetersäure. Das *Disuccinylphenylendiamin* schmilzt oberhalb der Thermometergrenze; aus einem bis zur Rothgluth erhitzten Platintiegel kann man dasselbe in weifsen glänzenden Nadeln

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 95. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1668.

sublimirt erhalten. Es verbindet sich weder mit Basen noch Säuren; beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phenylendiamin und Bernsteinsäure. Durch ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid wird das Diamin in einen gelben Nitrokörper verwandelt. Aehnlich wie Bernsteinsäure wirken *Succinylchlorid* und *Bernsteinsäureanhydrid auf Metaphenylendiamin* ein. — Auch *Phtalsäureanhydrid* und *Oxysäuren*, wie Salicylsäure, scheinen ähnlich *auf Diamine* einzuwirken (*Meta-* und *Paraphenylendiamin*, *Toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 99°).

Nach N. Menschutkin (1) entsteht *Tartronaminsäure* $CH(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CONH_2}$, wenn frisch bereitetes *dialurs. Natrium* (30 g) mit *Wasser* (500 g) so lange gekocht wird (circa 20 Stunden), bis die Lösung salpeters. Silber in der Kälte nicht mehr reducirt; dann wird bis auf circa 125 g eingedampft und nachdem in einer kleinen Portion der Flüssigkeit der Natriumgehalt bestimmt wurde, die kalt gehaltene Lösung mit so viel englischer Schwefelsäure versetzt, daſs das Natrium damit gesättigt ist. Tartronaminsäure scheidet sich alsbald in nadelförmigen oder prismatischen, noch schwach gelben Krystallen aus (10 g). Durch Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser wird dieselbe gereinigt. In kaltem Wasser und in Aether ist die Säure schwer, in Alkohol leichter löslich. Sie schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Bei ihrer Bildung aus dialurs. Natrium entweichen Kohlensäure und Ammoniak. — *Tartronamins. Silber* $C_3H_4NO_4Ag$ wird am besten durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Silberoxyd dargestellt. Es bildet kleine Prismen oder verfilzte Nadeln, welche sich in kaltem Wasser schwierig, leichter in heiſsem lösen. — *Tartronamins. Blei* $(C_3H_4NO_4)_2Pb + {}^1/_2 H_2O$ ist das charakteristischste der Tartronaminsäuresalze. Am besten wird es durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit

(1) Ann. Chem. 182, 82; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1080 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 22, 188.

Bleioxyd dargestellt. Es krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit starkem Seidenglanz; in heifsem Wasser ist es sehr leicht löslich. Es verliert bei 120° das Krystallwasser; bei 125° zersetzt es sich. — Das *Baryumsalz* $(C_3H_4NO_4)_2Ba + H_2O$ zersetzt sich in Lösung schon bei 100°; getrocknet kann es bis 110°, ohne Zersetzung zu erleiden, erwärmt werden. Es bildet undeutliche, prismatische Krystalle; in Wasser ist es sehr leicht löslich. — $C_3H_4KNO_4 + H_2O$ krystallisirt in schön ausgebildeten prismatischen, manchmal charakteristisch gestreiften Krystallen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es verliert bei 150° das Krystallwasser noch nicht; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. — Tartronaminsäure zersetzt sich langsam bei 100° mit Wasser, unter Bildung von Kohlensäure und *Glycolsäure*. Eine Lösung von Jod in Jodkalium wirkt auf Tartronaminsäure nicht ein. (Vgl. Baeyer, Amidomalonsäure (1).) Durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff in *Glycolsäure* verwandelt. Aus 1 g Tartronaminsäure wurden 0·6 g glycols. Silber erhalten. Durch Erwärmen mit einer gesättigten Barytlösung wird die Tartronaminsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Glycolsäure (als $C_2H_3AgO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ nachgewiesen) und in eine dritte Säure unbekannter Zusammensetzung zerlegt.

W. Ramsay (2) untersuchte einige Salze und Derivate des *Picolins*. Das *bromwasserstoffs. Picolin,* eine weifse, krystallinische, zerfliefsliche Masse, wird am leichtesten erhalten durch Destillation des Oels, welches bei Einwirkung von Brom auf Picolin entsteht. Es schmilzt bei 187° und siedet über 360°. Jodwasserstoffs. Picolin konnte nicht erhalten werden (vergl. unten). — *Picolinchlorhydrat* wird durch *Chlor*, welches von ihm absorbirt zu werden scheint, auch bei hoher Temperatur nicht angegriffen. *Picolinbromhydrat* dagegen vereinigt sich schon in wässeriger Lösung leicht mit einem Molekül Brom zu

(1) Jahresber. f. 1864, 639. — (2) Phil. Mag. [5] 2, 269.

der *Verbindung* $C_6H_7N.Br_2.HBr$. Noch leichter geschieht die Vereinigung, wenn concentrirte Lösungen des Bromhydrats mit Brom eine Stunde hindurch auf 190° erhitzt werden. Die neue Verbindung, *Picolindibromidbromhydrat*, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die bei ungefähr 85° unter Abspaltung von Brom schmelzen. Durch Kochen mit Wasser wird das Dibromid in Brom und Picolinbromhydrat gespalten; eine ähnliche Spaltung bewirken Alkalien; beim Ansäuern der alkalischen Lösungen scheint sich das Dibromid wieder zu bilden. — Selbst bei 180° und bei wochenlangem Erhitzen wirkt Brom nicht substituirend auf *Picolinhydrobromid* ein. — Wird Picolin mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure zuerst eingedampft und dann destillirt, so bildet sich unter plötzlicher Wärmeentwickelung und indem sich die Masse braun färbt und zähe wird, *Picolindijodidjodhydrat* $C_6H_7NJ_2, JH$, braune Nadeln, die sich in Aether und Alkohol unter Zersetzung lösen und in Berührung mit Wasser in eine tiefbraune Flüssigkeit sich verwandeln. Sie schmelzen bei 79°. Ihr Jodgehalt wurde festgestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in ihre alkoholische Lösung und Bestimmung der entstandenen Jodwasserstoffsäure. In Schwefelkohlenstoff löst sich diese Verbindung nicht. — Giebt man *Picolin* in kleinen Portionen in eine grofse, mit trockenem Chlor gefüllte und kühl gehaltene Flasche, so bildet sich eine in der Kälte theilweise krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit Wasser in ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_6(OCl)_3NHCl$ verwandelt (1). Letzteres riecht wie Unterchlorigsäure. Es ist wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Eisessig löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser ausgeschieden. Bei der Destillation mit Natronkalk entwickeln sich Ammoniak und Wasserstoff; beim Kochen mit Wasser verwandelt sich das Pulver zum weitaus gröfsten Theil in ein Harz. Durch Zinn und Salzsäure wird das Pulver

(1) Nach Anderson, Ann. Chem. Pharm. **60** (1846), 86, hat dieses Pulver die Formel $C_6H_4Cl_3N.HCl$; bei 100° soll es sich in seine Componenten, Salzsäure und Trichlorpicolin, spalten.

in Picolinchlorhydrat übergeführt. — Wird Picolin mit in Chloroform gelöstem Brom behandelt, so erhält man nach Verdampfen des Chloroforms im Vacuum *Picolindibromid* $C_6H_7NBr_2$ als eine in kleinen Nadeln krystallisirende Substanz. Ein *Picolinchlorojodid* C_6H_7NJCl, auf ähnliche Weise aus Picolin und Monochlorjod dargestellt, bildet lange gelbe Nadeln. Beim Behandeln mit Alkalien zerfallen diese Verbindungen in Picolin und die resp. Halogene; das Dibromid zersetzt sich beim Erhitzen unter Verharzung. — Beim Hinstellen von Picolin mit Ferrocyanwasserstoffsäure bilden sich neben einem blauen Niederschlag Krystalle, welche wahrscheinlich *Picolinferrocyanid* sind. — *Picolinplatinocyanid* $Pt(CN)_2, 2\,HCN\,.\,2\,C_6H_7N + 4\,H_2O$, krystallisirt in gelben durchsichtigen Krystallen; aus heifser Lösung krystallisirt es in Nadeln, die 5 Mol. Wasser enthalten. Es ist in 83 Thl. Wasser von 10° löslich. — *Picolintartrat* $C_4H_6O_6\,.\,2\,C_6H_7N$ bildet lange weifse Nadeln. Das *citrons. Salz* ist ein Syrup; das essigs. und das ameisens. liefsen sich nicht darstellen, ebenso wenig wie das Chromat. Das *phosphors.* und *chlors. Salz* krystallisiren; das erstere ist sehr hygroskopisch, das letztere nur schwer in Wasser löslich. *Picolinquecksilberchlorid* $C_6H_7N\,.\,HgCl_2$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Tafeln, welche durch Chlor nicht angegriffen werden. — *Picolin und Methyljodid* vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Picolinmethyljodid*. Dieses ist in Alkohol löslich und krystallisirt in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 226·5 bis 227°. Die entsprechende *Chlor*verbindung $C_6H_7N\,.\,CH_3Cl$, sowie das *Nitrat* und das *Sulfat* krystallisiren; das *Chloroplatinat* hat die Formel $(C_6H_7N\,.\,CH_3Cl)_2PtCl_4$. Das *Picolinmethylhydrat* bräunt sich leicht und zersetzt sich beim Erhitzen. *Picolindijodidmethyljodid* krystallisirt in blauschwarzen Tafeln, welche rothes Licht durchlassen. Es schmilzt bei 129° und ist in Aether und Alkohol, nicht in Wasser löslich. — Wird *Picolinäthylhydrat* zuerst mit Brom, dann mit Ammoniak behandelt, so entsteht eine bald mifstönig werdende Purpurfarbe. — Aethylamin konnte unter den Zersetzungsproducten des Hydrates nicht nachgewiesen werden. — *Picolinäthylenbromid* kry-

stallisirt schwierig und schmilzt bei 276° unter Zersetzung. Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Die entsprechenden Allylverbindungen sind nicht krystallisirbar. *Picolinallylchlorid-Platinchlorid* hat die Zusammensetzung $(C_6H_7NC_3H_5Cl)_2PtCl_4$. *Picolinallylhydrat* ist relativ beständig; nach schwachem Erwärmen löst es sich mit Purpurfarbe in Alkohol und Aether; diese Lösungen färben Seide. — Werden Lösungen in Chloroform von Picolin und Acetylchlorid gemischt und wird die Flüssigkeit, welche erst grün, dann roth, endlich rothbraun gefärbt ist, im Vacuum verdunstet, so erhält man sehr leicht zerfliefsliche braune Krystalle von *Picolinchloracetyl* $C_6H_7N . C_2H_3OCl$, die sich mit Wasser in Picolinchlorhydrat und Essigsäure zersetzen. Eine ähnliche Verbindung liefern *Benzoylchlorid* und *Picolin*. — Picolin wird unter keinen Umständen durch Kalihydrat zersetzt; vierwöchentliches Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mehrtägiges Erhitzen dieser Mischung auf 250° waren eben so erfolglos, wie das Ueberleiten von Picolindämpfen über geschmolzenes Kalihydrat. 10 bis 12 maliges Leiten von Picolindämpfen durch ein rothglühendes Flintenrohr liefs selbst bei Gegenwart von Bleiperoxyd oder von Kalk die Base vollkommen unverändert. Durch siedende Schwefelsäure wird Picolin nicht angegriffen. Picolinnitrat zersetzt sich bei 200° partiell; Picolin destillirt über, und neben Stickoxyden entweicht Kohlensäure. — Ramsay bestätigt Dewar's (1) Angaben über *Dicarbopyridensäure*; aus 9 g Picolin erhielt Er 6 g Säure, deren Aldehyd und Alkohol dargestellt werden konnten.

W. Lossen (2) stellte durch Einwirkung von *Chloranisyl* auf eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von *salzs. Hydroxylamin* *Anishydroxamsäure* und *Dianishydroxamsäure* (3) dar. [Das dazu dienende Chloranisyl erhält man in langen nadelförmigen Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen, wenn man das Einwirkungsproduct von Anissäure und Phosphorpenta-

(1) Jahresber. f. 1871, 754. — (2) Ann. Chem. 175, 284; vgl. Jahresber. f. 1875, 686. — (3) Jahresber. f. 1873, 737.

chlorid durch vorsichtige Destillation im Vacuum von Phosph oxychlorid befreit.] Dem Rohproduct wird durch heifses Wass Anishydroxamsäure und etwas Anissäure entzogen. Dianishydr xamsäure und der Rest der Anissäure bleiben ungelöst. Di ersten beiden lassen sich trennen entweder durch Ueberführu in die *Baryumsalze* (das anishydroxams. Baryum ist unlöslich oder direct durch Aether, in welchem sich fast nur die Ani säure löst. Das Gemenge von Anissäure und Dianishydroxam säure wird mit kalter Sodalösung, die fast nur die erste Säu aufnimmt, behandelt; durch Einleiten von Kohlensäure in d durch Salzsäure schwach alkalisch gemachte Lösung wird di gelöste Dianishydroxamsäure ausgeschieden. Anishydroxamsäu $N(C_8H_7O_2)H_2O$ krystallisirt aus kochendem Wasser in farblos Blättchen, die bei 156 bis 157° schmelzen und durch gering Verunreinigung leicht eine röthliche Färbung annehmen. I Alkohol löst sie sich leicht, kaum in Aether, nicht in Benzo Ihre Lösungen, auch die schwach saueren, färben sich mit Eise chlorid tief violett. Mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhit schmilzt die Säure schon bei dieser Temperatur. Das saur *Kaliumsalz* $N(C_8H_7O_2)HKO + N(C_8H_7O_2)H_2O$ krystallisirt i ziemlich schwer löslichen flachen Nadeln. — Dianishydroxam säure krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 142 bis 143°. Sie ist in Aether schwer, in Benzol nicht löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure zerlegt.

Derselbe (1) hat nachgewiesen, dafs bei längerer Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *dibenzhydroxams. Kalium* neben dem bekannten *α-Tribenzhydroxylamin* (2) ein isomeres *β-Tribenzhydroxylamin* (3) entsteht. Die Einwirkung erfolgt beim Erwärmen auf dem Wasserbad und vollzieht sich fast momentan. Da jedoch das Kaliumsalz bei dieser Temperatur schon sich zersetzt, wendet man besser das trockene Silbersalz an.

(1) Ann. Chem. 175, 282, 299. — (2) Jahresber. f. 1872, 736, 742. — (3) Jahresber. f. 1875, 690.

10 Thl. desselben werden mit 30 Thl. trockenem Benzol übergossen und 4 Thl. Chlorbenzoyl, mit 8 Thl. Benzol verdünnt, zugefügt. Der anfangs steife Brei verwandelt sich nach längerer Zeit in einen Niederschlag und eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterläſst. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber, α- und β-Tribenzhydroxylamin und Dibenzhydroxamsäure; er wird mit Aether, welcher vorzugsweise die β-Modification aufnimmt, und dann mit kochendem Alkohol gewaschen, welcher die α-Verbindung und den Rest der Dibenzhydroxamsäure löst. β-Tribenzhydroxylamin, durch Ausfällen aus seiner alkoholischen Lösung mittelst Sodalösung von Dibenzhydroxamsäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol gereinigt, bildet flächenreiche Prismen oder feine Nadeln, die von undeutlich krystallisirenden Verunreinigungen durch Auslesen getrennt werden (1). In heiſsem Benzol löst sich diese Verbindung reichlich; über 160° erhitzt zersetzt sie sich stürmisch. Durch kaltes alkoholisches Kali wird aus ihr Dibenzhydroxamsäure, Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure gebildet; die Zersetzung erfolgt wesentlich nach der Gleichung:

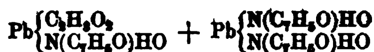


$$N(C_7H_5O)_3O + 2\,KOH = N(C_7H_5O)_2OK + C_7H_5O_2K + H_2O.$$

Wird, nach N. Hodges (2), zu einer Lösung von Bleiacetat allmählich eine Lösung von *saurem anishydroxams. Kalium* gesetzt, so löst sich anfangs der entstehende Niederschlag wieder, wird aber bald bleibend. Eine von dem zuerst entstehenden Niederschlag abfiltrirte Lösung setzte einmal bei ruhigem Stehen farblose, glänzende Nadeln ab, welche dieselbe Zusammensetzung hatten, $Pb\begin{cases}C_2H_3O_2\\N(C_8H_7O_2)HO\end{cases}$, wie der weiſse dichte Niederschlag. Das krystallisirte Salz läſst sich aus Wasser nicht

(1) Nach A. Steiner, Ann. Chem. 175, 240, scheinen diese Verunreinigungen, welche kurze, derbe, Rhomboëder ähnliche Krystalle bilden, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 112° schmelzen, aus einem *dritten Tribenzhydroxylamin* zu bestehen. Beim Erhitzen derselben tritt denn auch der Geruch nach *Phenylcyanat* auf. — (2) Ann. Chem. 182, 218.

umkrystallisiren; beim Kochen mit Wasser giebt es an dasselbe wenig Blei und Spuren von Anishydroxamsäure ab. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze plötzlich, unter Bildung von Essigsäure und vielleicht *Amidoanisol*. — *Benzhydroxams. essigs.* Blei :



$$Pb\begin{cases}C_2H_3O_2\\N(C_7H_5O)HO\end{cases} + Pb\begin{cases}N(C_7H_5O)HO\\N(C_7H_5O)HO\end{cases}$$

wird als schwerer weifser Niederschlag erhalten, wenn eine concentrirte Lösung (40 cbcm H_2O) von Bleiacetat (6 g) mit saurem, benzhydroxams. Kalium (1 g) versetzt wird.

W. Lossen und J. Zanni (1) haben *Aethylbenzhydroxamsäure* in wohl ausgebildeten, bei 53·5 bis 54·5° schmelzenden Krystallen erhalten (vgl. Eiseler (2)). Aus einer mit Benzin versetzten ätherischen Lösung krystallisirt die Säure in wasserhellen, glänzenden Tafeln oder Prismen. Um dieselbe in fester Form zu erhalten verwendet man am besten als Ausgangsmaterial reinen Dibenzhydroxamsäureäther. — *Aethylbenzhydroxams. Aethyl*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O$, bildet sich leicht, wenn Aethylbenzhydroxamsäure (1 Mol.) in möglichst concentrirter alkoholischer Kalilauge (1 Mol. Kalihydrat enthaltend) gelöst und zu dieser Lösung etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl gesetzt wird. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in relativ kurzer Zeit (bei Anwendung von 2 g Säure in 36 Stunden). Man verdünnt dann mit Wasser, dem man wenig Alkali zusetzt, schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Potasche und verdunstet den Aether. Aethylbenzhydroxams. Aethyl ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche angenehm aromatisch riecht und bei — 15° noch nicht fest wird. Es löst sich nicht in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Unter der Einwirkung von Salzsäure zersetzt es sich nach dem Schema :



$$N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + N(C_2H_5)H_2O.$$

Um die Zersetzung zu bewirken wird die Lösung des Aethers

(1) Ann. Chem. 182, 220. — (2) Jahresber. f. 1875, 588.

in wässerigem Alkohol mit Salzsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das *salzs. Aethylhydroxylamin* löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter lebhafter Gasentwicklung. Alkalische Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen werden dadurch leicht, alkalische Chromsäurelösungen erst bei längerem Erhitzen damit reducirt. Im Uebrigen hat das *Chlorhydrat* dieselben Eigenschaften wie das von Waldstein beschriebene (1). — *Aethylbenzhydroxams. Methyl*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(CH_3)O$, wird wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt und gleicht dieser vollkommen. Durch Salzsäure wird es in Benzoësäureäther und *Methylhydroxylamin* zerlegt. Das Chlorhydrat des letzteren, $N(CH_3)H_2O$, HCl, krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter, alkoholischer Lösungen, oder beim Verdunsten der wässerigen, in flachen, zerfliefslichen Prismen; es reducirt alkalische Kupferlösung. — *Methylhydroxylaminchloroplatinat*, $2\,[N(CH_3)H_2O\,.\,HCl] + PtCl_4$, löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether; es bildet grofse, flache, orangerothe Prismen oder Tafeln. — *Methylbenzhydroxamsäure*, $N(C_7H_5O)H(CH_3)O$, durch Zersetzung des dibenzhydroxams. Methyls (2) (dieser Körper konnte auch von Lossen und Zanni nicht krystallisirt erhalten werden) mit Kalilauge dargestellt, erstarrt beim längeren Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure gröfstentheils zu einer blätterig-krystallinischen Masse, welche, nach scharfem Abpressen, aus Weingeist oder einem Gemisch von Benzol und Aether umkrystallisirt werden kann. Die so erhaltenen glänzenden wasserhellen Krystalle, welche meist rectanguläre Tafeln, theilweise mit abgestumpften Ecken bilden, werden nach einigen Tagen ohne ihr Gewicht zu verändern porcellanartig. Ihr Schmelzpunkt liegt auch dann noch bei 64 bis 65°. — *Methylbenzhydroxams. Aethyl*, aus der vorigen Verbindung nach der angegebenen Methode erhalten, ist identisch mit dem von Waldstein (1) dargestell-

(1) Dieser Bericht S. 789. — (2) Jahresber. f. 1875, 689.

ten. Beim Zersetzen dieser Verbindung mit Salzsäure entstehen neben Aethylhydroxylamin und Benzoësäuremethyläther Spuren von *Hydroxylamin*. — Aus diesen Versuchen folgt, dafs äthylbenzhydroxams. Methyl und methylbenzhydroxams. Aethyl metamer sind.

Läfst man, nach M. Waldstein (1), *Benzhydroxamsäure* (1 Mol.) mit einer möglichst concentrirten wässerigen Lösung von Kalihydrat (2 Mol.) und Jodäthyl (1 Mol.) unter öfterem Schütteln 24 Stunden hindurch stehen, filtrirt man dann von dem gebildeten Jodkalium ab und leitet Kohlensäure ungefähr eine Stunde lang durch die Lösung, so scheidet sich *Benzhydroxamsäureäthyläther* entweder ölförmig ab, oder bleibt bei hinreichender Verdünnung in Lösung. In beiden Fällen schüttelt man ihn mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Potasche und läfst sie verdunsten. Das rückbleibende Gemenge eines Oels und einer krystallinischen Masse wird abgeprefst, dann werden die Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie zeigen einen tafelartigen Typus und scheinen einem rhombischen System anzugehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 64 bis 65°. Sie besitzen einen schwach aromatischen Geruch, lösen sich leicht in Aether und in Alkohol, schwerer in Wasser. Die gröfsten Krystalle, durch Vorherrschen der Pinakoïde dick tafelartig gebildet, erhält man aus einer Lösung in Alkohol; beim Verdunsten der ätherischen Lösung entstehen lange platte Nadeln oder concentrisch-strahlige Krystallmassen. Dieser Benzhydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)H(OC_2H_5)$, der sich nach der Gleichung gebildet hat :

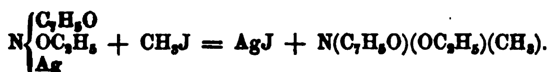


$$N(C_7H_5O)H_2O + 2 KOH + C_2H_5J = N(C_7H_5O)(C_2H_5)KO + KJ + H_2O$$

ist isomer mit der Eiseler'schen *Aethylbenzhydroxamsäure* (2) $N(C_7H_5O)(OH)C_2H_5$. Wie letztere besitzt er schwach saure Eigenschaften; ein Molekül des Esters wird durch ein Molekül Kalihydrat in Lösung gebracht. In dieser Lösung rufen Silber-, Quecksilber- und Bleisalze Fällungen hervor. Das *Silber-*

(1) Ann. Chem. 181, 384. — (2) Jahresber. f. 1875, 688.

salz hat die Formel $N(C_7H_5O)AgOC_2H_5$; es ist ein weifser, beim Erhitzen sich leicht zersetzender Niederschlag. Aus seiner ätherischen Lösung wird der Aether durch Benzol als Oel ausgeschieden. — Durch einstündiges Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr wird der Aether in Benzoësäure und salzs. *Aethylhydroxylamin* zerlegt. Die von der Benzoësäure durch Filtration und Ausschütteln mit Aether getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten einen zerfliefslichen Rückstand, aus dessen alkoholischer Lösung Aether das erwähnte Chlorhydrat in schuppigen, glänzenden Krystallen abschied. Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch *Platinchlorid* nicht gefällt; auf Zusatz von Aether scheidet sich $2[N(C_2H_5)H_2O, HCl] + PtCl_4$ als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Dieses *Platinsalz* löst sich leicht in Wasser und Alkohol; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wird es in glänzenden, orangerothen Prismen erhalten, die theilweise stumpfwinkelig zugespitzt, theilweise gerade abgestumpft sind. — Bei höherer Temperatur scheint sich der Benzhydroxamsäureäthyläther ähnlich zu zersetzen wie Pieschel's Dibenzhydroxamsäure (1); bis über 212° erhitzt entwickelt er *Phenylcyanat;* der Geruch des letzteren verschwindet beim mehrstündigen Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr. — Das oben erwähnte Silbersalz (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) wirken in ätherischer Lösung langsam nach dem Schema aufeinander :



$$N\begin{cases}C_7H_5O\\OC_2H_5\\Ag\end{cases} + CH_3J = AgJ + N(C_7H_5O)(OC_2H_5)(CH_3).$$

Methylbenzhydroxamsäureäthyläther ist eine ölartige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar dagegen in jedem Verhältnifs mit Aether und Alkohol. Er löst sich auch in höchst concentrirter Salzsäure; diese Lösung trübt sich langsam beim Stehen, schneller beim Erhitzen, unter Ausscheidung eines Oels vom Geruch des Benzoësäureäthyläthers.

(1) Jahresber. f. 1875, 688.

F. Hallmann (1) hat aus Dimethylamin und Diäthylamin und Benzoylchlorid *Dimethyl-* und *Diäthylbenzamid* dargestellt. Die Amine sowohl als das Chlorid mufsten zu dem Ende mit je dem achtfachen Volumen Aether verdünnt werden; die Lösung wurde nach der Reaction mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. *Diäthylbenzamid*, ein farbloses, bei 268 bis 270° (280 bis 282° corr.) siedendes Oel, ist mit Wasser nicht mischbar und wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Wasser gefällt. *Dimethylbenzamid* bildet starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 41 bis 42° und vom Siedepunkt 255 bis 257°. Einmal geschmolzen, bleibt es lange Zeit flüssig. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt zerfällt es in Benzoësäure und salzs. Dimethylanilin. — Gleiche Volume flüssigen *Phosgens* und *Dimethylbenzamid* reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Schema auf einander:



$$C_6H_5CON(CH_3)_2 + COCl_2 = CO_2 + C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2.$$

Das *Dimethylbenzamidchlorid* bildet weifse, sehr zerfliefsliche Krystalle, welche bei circa 36° schmelzen und die sich mit Wasser in Salzsäure und Dimethylbenzamid zerlegen (vgl. S. 791).

Nach L. Barth und C. Senhofer (2) entsteht *Dibenzamid*, $(C_6H_5CO)_2NH$, wenn 7 Theile *Cyanbenzol* langsam und unter Umrühren in ein inniges Gemisch von 7 Thl. Vitriolöl und 4 Thl. Phosphorsäureanhydrid eingetragen werden. Die homogen gewordene Masse läfst man einige Stunden stehen; dann fügt man Wasser hinzu und überläfst die Lösung wieder sich selbst. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle werden von der Flüssigkeit getrennt; dieser können durch Aether noch Krystalle entzogen werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist das Dibenzamid rein. Ob dasselbe vor oder nach dem Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct sich bildet, konnte nicht constatirt werden. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Durch Auflösen von Dibenzamid in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 846. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1078; Wien. Acad. Ber. [2] 73, 681.

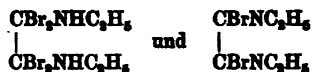
atronlauge und Concentriren dieser Lösung erhält man *Dibenzamidnatrium* $(C_7H_5O)_2NNa$ in flimmernden Nädelchen oder kurzen verwachsenen Prismen. Wässerige Lösungen von Dibenzamid, welche neutral reagiren (1), geben mit Metallsalzen käsige, ald krystallinisch werdende Niederschläge. *Silberdibenzamid*, bei 100° getrocknet, hat die Formel $(C_7H_5O)_2NAg$; es ist ein weifser oder schwach gelblicher, kaum krystallinischer Körper (vgl. Baumert und Landolt (2)).

O. Wallach (3) hat Seine Untersuchungen (4) über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf *Säureamide* ausführlich veröffentlicht. Bei dieser Reaction entstehen aus normalen Säureamiden $RCONH_2$ zuerst *Amidchloride*, RCl_2NH_2, welche theils leicht in *Imidchloride* RClNH und Nitrile, theils, bei Anwesenheit anorganischer Phosphorverbindungen, in phosphorhaltige Derivate übergehen. Das letztere scheint bei normalen Amiden und besonders wenn R negative Elemente enthält, vorzugsweise stattzuhaben. RCONHR′ wird durch Phosphorpentachlorid in $RCCl_2NHR'$ übergeführt, welch' letzterer Körper sich leicht in RCClNR′ verwandelt. Ist R = 0 (Oxamide) oder bedeutet es ein Kohlenwasserstoffradical der Fettreihe, so gehen die Imidchloride unter Salzsäureabspaltung in chlorhaltige basische Körper der Zusammensetzung [2(RCClNHR′)-HCl] über. Substanzen, die aus letzteren Verbindungen durch abermalige Salzsäureabspaltung sich bilden können, nennt Wallach *Paranitrile*. *Metanitrile* könnten aus entsprechenden Acetonderivaten entstehen; sie besitzen die Formel $R\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{-R'}{=N}\rangle$. Durch Einwirkung von Aminen auf Imidchloride entstehen die *Amidine* $RC\genfrac{}{}{0pt}{}{=NR'}{-NHR''}$. Vgl. S. 790.

Fr. Oppenheim (5) liefs auf *Diäthyloxamid Fünffach-Bromphosphor* einwirken. Bei schwachem Erwärmen entsteht

(1) Vgl. Schäfer, Jahresber. f. 1873, 771. — (2) Jahresber. f. 1859, 125. — (3) Ann. Chem. 184, 1. — (4) Jahresber. f. 1875, 671, 673, 692, 730, 733, 739, 741; f. 1874, 849, 850. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1213.

eine in der Kälte erstarrende rothbraune Flüssigkeit, welche aus den Verbindungen :

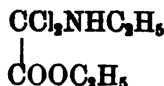


besteht. Diese Verbindungen, die sich mit Wasser heftig zersetzen und mit Ammoniak Diäthyloxamid regeneriren, verwandeln sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff in *Bromoxaläthylin*. Diese Base ist fest und ist schwer destillirbar.

O. Wallach und P. West (1) stellten *Aethylphenyloxamid* $\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$ einerseits aus Aethyloxamethan und Anilin, andererseits aus Monophenyloxaminsäureäther und Aethylamin dar. Der neue Körper ist sehr schwer löslich in Wasser; aus Alkohol kann er in weifsen, seideweichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 169° erhalten werden. *Methyläthyloxamid* $\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHCH_3 \end{matrix}$, aus Methylamin und Aethyloxamethan erhalten, krystallisirt aus Alkohol in bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln, welche sich in heifsem Wasser lösen und leicht sublimiren. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid (2) entstand daraus *Chloroxalmethylin* $C_5H_7ClN_2$. Diese ölige Flüssigkeit siedet bei 212 bis 213°, ist mischbar mit Wasser und wird bei niederer Temperatur fest. Das *salzs. Salz* $C_5H_7ClN_2$, HCl krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure und ist sehr hygroskopisch; das *Platindoppelsalz* $(C_5H_7ClN_2, HCl)_2PtCl_4$ bildet, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, grofse Tafeln; die Verbindung mit *Jodmethyl* $C_5H_7N_2Cl$, CH_3J ist sehr beständig und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt; das *Silbersalz* $C_5H_7ClN_2$, NO_3Ag krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Die Reactionen der Base gegen Metallsalze zeigen mit denen der schon bekannten Homologen vollständige Aehnlichkeit. — Aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 262. — (2) Jahresber. f. 1874, 849, 850.

Monoäthyloxaminsäureäther wurde durch Behandeln desselben mit Phosphorchlorid *Aethyloxamethanamidchlorid*



erhalten, welches sich bei längerem Erhitzen auf 100° in Salzsäure, Chloräthyl, Kohlensäure und schmierige Substanzen zerlegt, aus denen in sehr geringer Menge ein sublimirbarer, über 200° schmelzender Körper erhalten werden kann. *Methyloxamethan* $\begin{matrix} CONCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ kann durch Einleiten von Methylamin in Oxaläther erhalten werden. Es wird unter 0° fest; bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein in Wasser lösliches Oel. *Monomethyloxamid* $\begin{matrix} CONCH_3 \\ CONH_2 \end{matrix}$ bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 227 bis 229°, welche sich in Wasser und Alkohol schwer lösen. *Phenylmethyloxamid* $\begin{matrix} CONCH_3 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$ krystallisirt in dünnen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 173°. Sie sind leicht sublimirbar. — Wallach und West haben auch ein wasserhaltiges *methyloxamins. Calcium* in schönen Prismen erhalten beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen vom wasserfreien Salz.

O. Wallach und H. Leo (1) stellten aus *Benzanilidimidchlorid*, $C_6H_5CClNC_6H_5$, durch Schwefelwasserstoff einen in schwefelgelben, schon unter 100° schmelzenden Tafeln krystallisirenden Körper dar, welcher *Thiobenzanilid* ($C_6H_5 . CS . NHC_6H_5$) zu sein scheint.

O. Wallach und Th. Huth (2) sind durch Fortsetzung ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide* (3) zu folgenden Schlüssen gelangt: 1) Phosphorpentachlorid kann unter gewissen Bedingungen schon bei circa 100° wie Chlor und Phosphortrichlorid wirken; 2) die Entstehung phosphorhaltiger Zwischenproducte bei der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1216. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 424. — (3) Jahresber. f. 1875, 692.

in Rede stehenden Reaction scheint abhängig zu sein von dem an die Sulfogruppe gebundenen Amidrest; 3) der Sauerstoff der Gruppe SO_2NH_2 kann durch Chlor nicht ersetzt werden. — *Benzolsulfanilid* und *Phosphorpentachlorid* wirken bei etwa 100° nach dieser Gleichung aufeinander ein :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + HCl + C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl$$

Das so erhaltene *Benzolsulfomonochloranilid* kann durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, oder besser der Benzollösung mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol in bei 120 bis 121° schmelzenden, prachtvollen Krystallen erhalten werden. Aus Aether krystallisirt es in Pyramiden. Mit Salzsäure zersetzt liefert es *Monochloranilin* vom Schmelzpunkt 70° :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl + H_2O + HCl = C_6H_5SO_3H + NH_2C_6H_4Cl + HCl$$

Es läfst sich auch synthetisch darstellen aus *Monochloranilin* und *Benzolsulfochlorid*. Das isomere *Chlorbenzolsulfanilid*, $C_6H_4ClSO_2NHC_6H_5$, aus *Parachlorbenzolsulfochlorid* und *Anilin* erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, die bei 104° schmelzen. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzolsulfochloranilid fast nicht ein; eben so wenig setzt es sich mit *Benzolsulfotoluid* um. Letzterer Körper, aus dem Benzolsulfochlorid und festem Toluidin erhalten, krystallisirt schön und schmilzt bei 120°. — Wallach und Huth bestätigen die Angaben von Limpricht und Uslar über Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzamid* und auf *Cyanbenzolsulfamid* (1). Die letztere Reaction verläuft wohl analog den von Kekulé und Barbaglia (2) und von Königs (3) aufgefundenen Umsetzungen. Die Zusammensetzung phosphorhaltiger Zwischenproducte konnte nicht festgestellt werden.

(1) Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Jahresber. f. 1872, 585. — (3) Jahresber. f. 1874, 672.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

E. Chambon (1) erhielt durch 18 stündiges Erhitzen von 10 Thl. *Phosphorigsäureäther und* 16·3 Thl. *Phosphorchlorid* am Rückflufskühler auf dem Wasserbad unter Abscheidung von Phosphor und Entwickelung von Chloräthyl Phosphorchlorür und *Phosphoroxäthylchlorid* $P(OC_2H_5)Cl_2$ vom Siedepunkt 117°. Bei 200° entwickelte sich aus dem Rohproduct Phosphorwasserstoff. — 15 Thl. Phosphorigsäureäther und 13·5 Thl. *Phosphoräthoxylchlorid* wirken schon bei 90° nach der Gleichung aufeinander ein :



$$7\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO(OC_2H_5)_3 + 4\,P + 6\,C_2H_5Cl.$$

Phosphorige Säure und Phosphorigsäureäthyläther reagiren auch bei 200° nicht aufeinander. Dagegen setzen sich phosphorige Säure und Phosphoroxäthylchlorid (10 Thl., 27 Thl.) schon bei 60° langsam nach dem Schema um :



$$3\,P(OC_2H_5)Cl_2 + 7\,P(OH)_3 = 6\,PO_4H_3 + 4\,P + 3\,C_2H_5Cl + 3\,ClH.$$

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür verhalten sich indifferent gegen einander; ersteres zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht. Phosphoräthoxylchlorid zerfällt unter gleichen Umständen in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid. — *Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid* vereinigen sich bei 110° zu *Phosphoroxyäthoxylchlorid* :



$$PO(OC_2H_5)_3 + 2\,POCl_3 = 3\,PO(OC_2H_5)Cl_2.$$

A. Michaelis (2) veröffentlicht Seine Untersuchungen über *Phosphorverbindungen* (3) in ausführlicher Abhandlung, in welcher Er auch detaillirte Beschreibungen und Abbildungen der von Ihm zur Darstellung des *Phosphenylchlorids* benutzten Apparate giebt.

Wird, nach A. Michaelis und H. Köhler (4), mit Phos-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 2, zweites Supplementheft, 97. — (2) Ann. Chem. 181, 265. — (3) Jahresber. f. 1873, 826; f. 1874, 226, 853, 855; f. 1875, 176, 748 bis 751, 753. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 519.

phorsäureanhydrid getrockneter *Bromwasserstoff* in siedendes *Phosphenylchlorid* geleitet, so wird derselbe fast vollständig absorbirt, während Ströme von Salzsäure, die Benzol mit fortreifsen, entweichen. Im Reactionsgefäfse scheiden sich nicht unbedeutende Mengen von Phosphor aus. Das nach Sättigung mit Bromwasserstoff im Kohlensäurestrom rectificirte Product besteht wesentlich aus *Phosphenylbromid* $C_6H_5PBr_2$, und aus geringen Mengen von Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol. Phosphenylbromid wird durch Erhitzen auf 250 bis 300° im geschlossenen Rohr vom Phosphor, der sich als amorpher mit scharlachrother Farbe ausscheidet, getrennt. Es ist eine farblose, bei 255 bis 257° siedende Flüssigkeit, die sehr leicht gelb wird und im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers sich trübt. Mit Wasser zersetzt sich das Bromid in Bromwasserstoff, *phosphenylige Säure* und *Phenylphosphin*; letzteres war nur durch den Geruch nachzuweisen. Das Phosphenylbromid enthält immer etwas *Diphenyl*, welches sich beim Zersetzen des Bromids durch Wasser abscheidet. — Phosphenylbromid wurde auch durch Einwirkung von *Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl* erhalten; das so dargestellte Bromid war frei von Diphenyl. Die Ausbeute dieser Methode ist eine geringe. — *Phosphenyltetrabromid* $C_6H_5PBr_2, Br_2$ bildet sich unter starker Wärmeentwicklung durch directe Vereinigung der Componenten. Es ist eine gelbrothe, an der Luft stark rauchende Masse, die sich mit Wasser in Bromwasserstoff und *Phosphenylsäure* zersetzt. Es sublimirt in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Mit Brom verbindet es sich zu *Phosphenylhexabromid* $C_6H_5PBr_6$. Dieses zerfällt mit Wasser in Brom, Bromwasserstoff und Phosphenylsäure. Es sublimirt bei 110° in dunkelrothen Nadeln.

A. Michaelis und E. Benzinger (1) fanden, dafs *Phosphenylsäure* beim Erhitzen *mit Natronkalk* unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure und Benzol sich spaltet. *Nitrophos-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 517.

phenylsäure, ähnlich behandelt, liefert Phosphorsäure und *Nitrobenzol*, welches letztere durch glühenden Natronkalk zum größten Theil in *Anilin* verwandelt wird. — Beim Schmelzen von Phosphenylsäure und von Nitrophosphenylsäure wurde im ersten Fall als nicht flüchtiges Product nur Phosphorsäure, im zweiten Fall auch ein rother stickstoffhaltiger Körper erhalten.

Nach A. Michaelis und E. Benzinger(1) scheidet sich bei der Reduction von *Nitrophosphenylsäure* durch Zinn und Salzsäure anfangs und vorübergehend voluminöses gelbes nitrophosphenyls. Zinn aus. Die nach beendigter Reduction von Zinn befreite Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen eine rothe zähe Masse, aus der durch Waschen mit Alkohol die zweibasische *Amidophosphenylsäure* $C_6H_4(NH_2)PO(OH)_2$ als grauweißes Pulver erhalten wird. Letztere Säure, aus heißem Wasser umkrystallisirt, bildet feine weiße Nadeln, die sich schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. 100 Thl. Wasser lösen von ihr bei 20° 0·43, bei 100° 0·52 Thl. Bei 280° färbt sich die Amidosäure unter Zersetzung blaugrün; das Zersetzungsproduct löst sich leicht in Wasser. Mit Natronkalk erhitzt liefert die Säure Anilin und Phosphorsäure. Ein Chlorhydrat läßt sich nicht darstellen; auf Zusatz von Chlorkalk färbt sich die salzs. Lösung bleibend roth. — *Amidophosphenyls. Silber* $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$, gelbweiß, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak. Das *Kupfersalz* $C_6H_6NPO_3Cu$ ist ein blaugrünes, in Essigsäure lösliches, das *Bleisalz* $C_6H_6NPO_3Pb$ ein weißes amorphes Pulver. — Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Natriumamalgam reducirt, so färbt sie sich roth; die sich ausscheidenden fast farblosen Nadeln von amidophosphenyls. *Natrium* vermehren sich auf Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit. — Wird eine Lösung von Amidophosphenylsäure in heißer Salpetersäure anhaltend mit salpetriger Säure behandelt und dann eingeengt, so scheidet sich *salpeters. Diazophosphenylsäure* $C_6H_4N_2O_3PO_3H_2 + 3H_2O$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 518.

als gelber krystallinischer Körper ab. Aus Salpetersäure wiederholt umkrystallisirt bildet diese Säure weifse Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen. Sie schmilzt bei 188°; höher erhitzt explodirt sie unter Feuererscheinung. Bei 130° giebt sie 2 Mol. Wasser ab; das dritte verliert sie unter Zersetzung. Ihre wässerige Lösung giebt keine Reaction auf Salpetersäure, wohl aber nach Zusatz von Natronlauge; es bildet sich dann, vorzüglich beim Kochen und unter Rothfärbung der Flüssigkeit und ohne dafs sich Stickgas entwickelt, salpeters. und wahrscheinlich diazophosphenyls. Natron. Die *Salze* der starken zweibasischen salpeters. Diazophosphenylsäure sind gelb oder roth gefärbt. Das *Kali*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$ bildet gelbe Nadeln; es ist schwer löslich in Alkohol. Das *Baryt*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3 H_2O$ krystallisirt in rothen, explosiven Nadeln, welche bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Silber*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ag_2$ besteht aus einem rothen, in Wasser wenig löslichen amorphen Pulver.

Nach H. Köhler und A. Michaelis (1) löst sich *Schwefel* in *Phosphenylchlorid* zunächst ohne Reaction leicht auf; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler und plötzlich erfolgt unter heftigem Aufkochen, bei gröfseren Mengen unter Feuererscheinung, die Verbindung beider Substanzen. *Phosphenylsulfochlorid* $C_6H_5PSCl_2$ ist eine farblose Flüssigkeit und siedet bei 270° unter partieller Zersetzung; bei 130 mm Druck liegt ihr Siedepunkt bei 205°; ihr spec. Gew. bei 13° ist 1·376; der Geruch derselben ist in der Kälte aromatisch, in der Wärme stechend. Phosphenylsulfochlorid raucht an der Luft nur schwach; durch Wasser wird es erst bei längerem Kochen zersetzt in Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und *Phosphenylsäure*. Concentrirte Kalilauge greift das Chlorid unter heftiger Reaction an, verdünnte erst bei längerem Kochen. Wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt Chlorkalium ungelöst, während ein in kleinen Nadeln krystal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1058.

führendes Salz von wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_6H_5PS(OK)_2$ in Lösung geht. Die alkoholische Lösung nimmt bei stärkerer Concentration einen Mercaptan ähnlichen Geruch an. Das entsprechende Bleisalz ist ein weißer Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelblei schwärzt. Wird das in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich Schwefelblei, Phosphenyl- und phosphenylige Säure und in geringer Menge ein bei 70° schmelzender Kohlenwasserstoff (Diphenyl?). — *Thiophosphenylsäureäthyläther* $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$, durch Auflösen des Chlorids in Alkohol erhalten, ist ein farbloses oder schwach gelbes Oel, welches schwach aromatisch riecht und sich beim Destilliren zersetzt. Es ist in Wasser unlöslich und wird nicht davon zersetzt. *Thiophosphenylsäurephenyläther* $C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$ ist eine dicke, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit.

Nach J. Hanimann (1) liefern *Dimethylanilin und Phosphorchlorür* beim Erhitzen auf 160° Chlormethyl und das *Chlorhydrat* einer Base $PH_{30}N_3C_{24} = P\left(C_6H_4N{CH_3 \atop CH_3}\right)_3$, welches durch Auskochen mit Wasser von Dimethylanilin getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol weiß und krystallinisch erhalten werden kann. Mit rauchender Salzsäure über 160° erhitzt spaltet dasselbe Chlormethyl ab.

W. Kelbe (2) erhitzte *Quecksilberdinaphtyl* mit überschüssigem *Phosphorchlorür* auf 200° im geschlossenen Rohr und erhielt bei der Destillation der von dem krystallinischen, mit Phosphorchlorür ausgewaschenen Rückstand (Quecksilbernaphtylchlorid und Sublimat) getrennten Flüssigkeit neben Phosphorchlorür eine bei 250° siedende ölige Flüssigkeit. In diese wurde Chlor bis zum Festwerden der Masse eingeleitet; das so erhaltene Chlorid $(C_{10}H_7PCl_4)$ zersetzte sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung in Salzsäure und *Naphtylphosphinsäure*. Diese, $C_{10}H_7PO(OH)_2$, krystallisirt aus heißem Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 845 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1051.

in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure zuerst in eine glasige Masse über, aus welcher an feuchter Luft Naphtylphosphinsäure regenerirt wird, dann zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure. Das Silbersalz $C_{10}H_7PO_3Ag_2$ ist ein weifser, am Licht dunkelnder Körper, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst.

A. Michaelis (1) zeigt, dafs *Arsenchlorür*, von dem immer das 3 bis 4-fache der theoretischen Menge angewandt wurde, und *Quecksilberdiphenyl* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung und Bildung von *Diphenylarsenchlorür* $(C_6H_5)_2AsCl$, *Phenylarsenchlorür* $C_6H_5AsCl_2$ und Quecksilberchlorid auf einander einwirken. Durch einstündiges Erhitzen des Gemenges wird die Reaction beendet. Die vom Sublimat abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation die erwähnten Arsenverbindungen. *Phenylarsenchlorür* ist eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, die bei 252 bis 255° siedet. An der Luft raucht sie nur schwach. Die ersten Destillationen dieser Substanz liefern ein durch Abscheidung von wahrscheinlich *Triphenylarsen* sich trübendes Präparat. Wurde Phenylarsenchlorid mit Hülfe roth gefärbten Arsenchlorürs dargestellt, so färbt es sich beim Aufbewahren intensiv blau. In der Wärme hat es einen scharfen Geruch; die Haut wird durch dasselbe stark geätzt. Wasser greift Phenylarsenchlorid nicht an; durch Alkalien wird es wohl in das Salz $C_6H_5As(OK)_2$ übergeführt. Dieses Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, geht beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wieder in Phenylarsenchlorid über. — *Phenylarsentetrachlorid* $C_6H_5AsCl_4$, aus voriger Verbindung durch Einleiten von Chlor und Entfernen des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure erhalten, ist eine Flüssigkeit, die mit Wasser unter lebhafter Reaction wie es scheint zuerst in ein festes Oxychlorid, dann in *Monophenylarsinsäure* $C_6H_5AsO(OH)_2$ sich umsetzt. Diese bildet lange

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1566.

säure, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Das *monophenylarsins*. *Silber* $C_6H_5AsO(OAg)_2$ ist ein in Wasser schwer, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher weißer Niederschlag. — *Diphenylarsenchlorür* (*Phenylkakodylchlorid*) bildet eine über 360° siedende, schwere, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und von Wasser nicht angegriffen wird. Durch Addition von Chlor entsteht aus dieser Verbindung *Diphenylarsentrichlorid* (*Phenylkakodyltrichlorid*) $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches gelbe, bei 174° schmelzende Krystalle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus dem Trichlorid *Diphenylarsinsäure* (*Phenylkakodylsäure*) $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, welche in feinen, bei 174° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist diese Säure schwer, in heißem leicht löslich. Ihr Silbersalz, ein in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, hat die Formel $(C_6H_5)_2AsO(OAg)$.

Alkaloïde.

F. Selmi (1) theilt ein *Verfahren* der *Ermittelung* von *Alkaloïden* mit, das im Princip darauf basirt, daß die möglichst gereinigten alkoholischen Alkaloïdauszüge in ätherische Lösung verwandelt werden, der Kohlensäureanhydrid und sodann Weinsäure die Alkaloïde entziehen. Andere Basen werden durch Amylalkohol abgeschieden. Er untersuchte weiter, ob das *Atropin* bei einer derartigen Behandlung nicht Zersetzung erfahre und fand, daß letztere sowohl durch Alkalien als durch Säuren eingeleitet werde, daß Barytwasser Tropin, Wein- und Schwefelsäure einen von Tropin verschiedenen Körper, Ammoniak zwei neue Alkaloïde bilde. Außerdem bespricht Er die sichere Ermittelung des *Atropins* in gerichtlichen Fällen und die Möglichkeit dasselbe von den in faulenden *Leichen* gebildeten Basen,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 153.

deren Er *vier* annimmt, zu *unterscheiden*. Ein Auszug ist nicht gut durchführbar.

A. Moriggia (1) bestätigt, dafs das Stas-Otto'sche *Verfahren* bei Untersuchung von *Leichen* vollständig anwendbar ist und weist darauf hin, dafs das von Ihnen und Anderen wiederholt erhaltene Leichenalkaloïd (2) bei mehrmaliger Wiederholung des genannten Reinigungsverfahrens endlich verschwindet.

E. Rennard (3) empfiehlt zur *Extraction* von *Alkaloïden* aus *Cadavertheilen* sehr schwach sauren (90 bis 94 Proc.) Alkohol und nur bei sehr fettreichen Geweben Wasser anzuwenden. Bei schleimigen, zuckerhaltigen sowie überhaupt viel Wasser enthaltenden Objecten ist es räthlich, mit Aether vermischten Alkohol zu gebrauchen. Jede Filtration soll erst nach vollständigem Erkalten und Klarwerden der betreffenden Flüssigkeit geschehen.

J. B. Nagelvoort (4) findet die Grenze der *Empfindlichkeit* bei der *Morphinreaction* mit *sulfomolybdäns. Ammon* (bereitet durch Uebergiefsen von zweifach-molybdäns. Ammon mit conc. Schwefelsäure) bei $^{1}/_{1000000}$ Verdünnung. Auf der Stelle wurde die blaue Farbenreaction bei $^{1}/_{100000}$, bei Gegenwart von Milchzucker dieselbe noch bei $^{3}/_{100000}$ wahrgenommen. Die blaue Morphinreaction verschwindet nach einigen Stunden, *Chinin* giebt mit demselben Reagens eine hellgrüne Färbung, die bald verschwindet, *Strychnin*, *Atropin* und *Santonin* keinerlei Veränderung, *Veratrin* eine schmutzig-braune, durch in Blau endlich in's Gelbgrüne übergehende, *Narcotin* eine gelbgrüne, bald verschwindende Färbung. *Brucin* wird roth, nach einiger Zeit gelb gefärbt. Bemerkt mufs werden, dafs das *Reagens* auch für sich, besonders im *Lichte*, nach wenig Stunden blau wird, weshalb es stets frisch bereitet sein mufs.

M. Merck (5) bespricht das Bestreben des *Morphinacetats*, leicht basisches Salz oder auch freies Alkaloïd abzuschei-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1488 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 319. — (2) Jahresber. f. 1874, 877. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 225. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 249. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 229.

ten, und räth, dasselbe zum Gebrauche wo möglich frisch zu bereiten und nicht lange aufzubewahren. Dasselbe zersetzt sich immer, auch bei sorgfältigstem Verschlufs und wird gelb; es giebt dann mit Schwefelsäure keine farblose, sondern eine gelbe Lösung. Merck fügt zu, dafs reines *Morphin* sowie dessen *Salze* in Schwefelsäure gelöst beim *längeren Stehen*, besonders wenn erwärmt wurde, eine leicht violettrothe Färbung annehmen.

M. Mourrut (1) erhielt durch Neutralisation von *Coniin* mit Bromwasserstoffsäure ein in farblosen prismatischen Nadeln krystallisirendes *Bromhydrat*, das sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform löslich ist. Es ist nicht hygroskopisch, ist geruch- und fast geschmacklos, wird am Lichte roth, hält sich aber unverändert im Dunkeln. Zwischen den Fingern gerieben riecht es nach Coniin. Es schmilzt bei etwa 100°. Zur Darstellung desselben soll möglichst weifses Alkaloïd genommen werden, da sonst die Reinigung mit sehr grofsem Verlust verknüpft ist.

E. Harnack (2) beschreibt ein dem *Muscarin* sehr ähnliches, doch unwirksames Alkaloïd, das mit jenem in den Fliegenschwämmen vorkommt und von Ihm *Amanitin* genannt wird. Die *Trennung* derselben geschieht, indem das Gemenge der Chlorhydrate auf Papier gebracht wird, das das leichter zerfliefsliche Muscarinsalz einzieht, während die Amanitinverbindung erhalten bleibt. Die Wiederholung dieses Verfahrens liefert letztere rein, das Muscarin wird als Golddoppelsalz von dem entsprechenden, in Wasser schwerer löslichen Amanitinsalze befreit. Das *Muscaringolddoppelsalz* hat die Formel $C_5H_{14}NO_2Cl + AuCl_3$, sein *Platinsalz* ist $(C_5H_{14}NO_2Cl)_2 + PtCl_4 + 2\,H_2O$, das freie Muscarin ist also mit dem Betaïn (3) isomer. Es bildet unregelmäfsige zerfliefsliche, alkalisch reagirende Krystalle, giebt mit Kohlensäure ein alkalisches, mit stärkeren Säuren neutral rea-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 23. — (2) Chem. Centr. 1876, 560 aus Arch. f. exp. Pathol. 4, 168; Med. C. Bl. 14, 268. — (3) Jahresber. f. 1875, 784, 828.

girende Salze. Sein Chlorhydrat bringt in Dosen von $^1/_{20}$ bis $^1/_{30}$ mg ein Froschherz in diastolischen Stillstand, es wirkt aber nicht auf atropinisirte Thiere, sowie überhaupt nicht auf Fliegen. Das *Amanitingolddoppelsalz* hat die Formel $C_5H_{14}NOCl + AuCl_3$, das freie *Amanitin* ist demzufolge, wie weiter nachgewiesen wird, *identisch* mit *Cholin*. Aus dem rohen Muscarin erhielt Er durch Behandeln desselben mit Jodwasserstoffsäure und Entjoden mit Silbercarbonat eine unwirksame, *neutral* reagirende Base, deren Golddoppelsalz der Formel $C_6H_{15}NO_3$, HCl, $AuCl_3$ gemäfs gefunden wurde. — O. Schmiedeberg und E. Harnack (1) haben das aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin synthetisch aufgebaute Cholin, so wie jenes aus Gehirnsubstanz, Hühnereiern und Lachstestikeln, durch Vergleichung der Platindoppelsalze als vollkommen identisch gefunden, ebenso das als Amanitin im Fliegenschwamme enthaltene, das, wie Harnack in der obigen Abhandlung weiter nachwies, beim Erhitzen so wie das Cholin, Trimethylamin, eine flüchtige sauerstoffhaltige Base und andere Producte (2) lieferte. Das möglichst wasserfreie *Cholin*chlorid oder besser dessen Platinverbindung lieferte mit sehr concentrirter Salpetersäure gelinde erhitzt *Muscarin*, dessen schwerlösliche Platinverbindung leicht von unzersetztem Cholinsalze getrennt werden kann. Verdünnte Salpetersäure bildete kein Muscarin, dafür aber ein *Nitroproduct*, dessen leicht verwitterndes Platinsalz nach $(C_4H_{10}N_2O_3Cl)_2 + PtCl_4 + 2\,H_2O$ zusammengesetzt gefunden wurde. Kaliumpermanganat und Chromsäure verwandelten das Cholin manchmal theilweise in Muscarin, manchmal nicht; Betaïn wurde nie gefunden, specielle Nachweisungen wurden indefs auch nicht angestellt. Das Muscarinplatinsalz mit Chlorkalium zersetzt liefert das Chlorid, das mit feuchtem Silberoxyd behandelt Muscarinhydroxyd $(CH_3)_3N$, $C_2H_5O_2$, OH giebt, welches in den charakteristischen physiologischen Wirkungen, sowie in allen anderen Eigenschaften, soweit

(1) Chem. Centr. 1876, 554. — (2) Letztere sind in der ersteren citirten Quelle nicht angeführt.

iese untersucht werden konnten, mit dem natürlichen identisch efunden wurde. Die Structur des Muscarins wäre $N\begin{cases}(CH_3)_3\\ CH_2\text{-}CH\begin{cases}OH\\ OH\end{cases}\\ OH\end{cases}$ nd dasselbe verhielte sich zum Betaïn wie das Chloralhydrat ur Trichloressigsäure. Zur Entscheidung, ob die giftigen Eigenschaften desselben mit der eigenthümlichen Stellung der O-Atome n Zusammenhang stehen, haben Sie sauerstofffreie Trimethylmmoniumbasen dargestellt, die aber gleichfalls sehr giftig und n ihren Wirkungen dem Muscarin sehr ähnlich sind, nur chwächer wirken und keine Pupillenverengerungen hervorrufen. Diese waren: das *Isoamyltrimethylammoniumchlorid* $N(CH_3)_3Cl$, $CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$, durch Einwirkung von Amylbromid auf wässeriges Trimethylamin bei 100° erhalten; es liefert ein sehr hygroskopisches *Chlorid*; sein *Platinsalz* erscheint in tafelförmigen Krystallen. Das *Valeryltrimethylammoniumchlorid*, aus käuflichem Amylenbromid und Trimethylamin durch mehrtägige Einwirkung bei 50 bis 60° dargestellt, verhält sich gerade so, sein *Platinsalz*, $(C_8H_{18}NCl)_2PtCl_4 + H_2O$, bildet unregelmäfsige, zu halbkugelförmigen Massen vereinigte Blättchen, sein wasserfreies *Gold*salz schmilzt beim Erhitzen ohne Gewichtsverlust und erstarrt wieder krystallinisch.

G. H. Beckett und C. R. A. Wright (1) fanden, dafs *Narcotinchlorhydrat*, ähnlich wie das Narceïnsalz, je öfter man es aus heifsem Wasser krystallisirt, immer basischer wird. Es wurden nach einander Salze der Formel $5\overline{N}.HCl$ (2), $7\overline{N}.HCl$, $8\overline{N}.HCl$ erhalten. *Hydrocotarnin*, mit überschüssigem Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 100° erhitzt, giebt nach dem Erkalten Krystalle von *Hydrocotarninäthyljodid*, $C_{12}H_{15}NO_3.C_2H_5J$, das aus Alkohol in wasserfreien weifsen glimmerartigen Platten anschiefst, die in Wasser schwer, leichter in Alkohol, besonders kochendem, löslich sind. Mit Wasser und Silberoxyd

(1) Chem. Soc. J. 1876, 1, 164. — (2) $\overline{N} = C_{22}H_{23}NO_7$.

tralisation der Schwefelsäure auf 1/4 ihres Volumens eingedampft, mit Wasser stark verdünnt und das ausgeschiedene Oel mit Aether ausgezogen; nach dem Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner öliger Rückstand, der durch Natronlauge von Sulfosäuren und phenolartigen Körpern befreit wird; bei der Destillation des abermals mit Aether ausgezogenen Productes geht der gröfste Theil oberhalb der Thermometergrenze über (85 g); in der Retorte bleibt ein geringer kohliger Rückstand. Nach der vollständigen Entwässerung mit Natrium und zweiter Rectification der gewonnenen Flüssigkeit erhält man 55 g eines hellgelben schweren Oeles von schwach blauer Fluorescenz, welches in einer Kältemischung sich nur verdickte, indessen, aus einer heifs gesättigten Lösung in Methylalkohol abgeschieden, nach Verlauf einiger Tage krystallinisch erhalten wird; die eingedampften Mutterlaugen krystallisiren theilweise erst nach monatelangem Stehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Methylalkohol wird der so gewonnene *Kohlenwasserstoff* ($C_{20}H_{18}$) in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Prismen erhalten, welche bei 58° schmelzen und weit über 360° vollständig unzersetzt sieden. In Aether, Benzol und Ligroïn sind dieselben leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich; ihre Krystallisationsfähigkeit ist eine geringe. Mit rauchender Salpetersäure und mit Brom in Eisessiglösung behandelt liefert dieser Kohlenwasserstoff feste, schlecht krystallisirende Nitro- und Bromderivate. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht aus ihm ein bei 143° erweichendes, bei 148 bis 149° schmelzendes *Keton* $C_{20}H_{16}O$, welches aus heifsem Ligroïn in farblosen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt. Durch weitere Oxydation scheint dasselbe vollständig zersetzt zu werden. — Bezüglich obiger Mittheilung macht K. Zulkowsky (1) auf eine frühere (2) Abhandlung aufmerksam, in welcher Er eine Theorie der Theerbasen und der Rosolsäuren gegeben, die durch die Versuche von E. und

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1073. — (2) Jahresber. f. 1869, 698.

O. Fischer bestätigt wird. Zugleich theilt Er einige Modificationen dieser Theorie mit.

F. Palm (1) hat *schwefelsaures β-Diazonaphtalin* dargestellt. Dasselbe bildet feine, schwachgelb gefärbte, explosive Nadeln. Beim Kochen mit Wasser giebt es neben geringen Mengen eines rothen Farbstoffes *β-Naphtol* (2). Das schwefelsaure β-Diazonaphtalin giebt mit Bromwasser behandelt ein Perbromid, welches sich in gelben krystallinischen Flocken abscheidet und welches beim Kochen mit Alkohol *β-Monobromnaphtalin* liefert. Aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt bildet dieses weifse glänzende Blättchen, welche bei 68° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Es ist in Kalilauge und Wasser unlöslich; in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löst es sich leicht; mit Oxydationsmitteln giebt es keine Farbenreaction. — Durch Erhitzen von salzsaurem β-Diazonaphtalin mit rauchender Salzsäure entsteht neben einem rothen Farbstoff *β-Chlornaphtalin* vom Schmelzpunkt 61°. — Palm macht darauf aufmerksam, dafs die Schmelzpunkte der β-Substitutionsproducte des Naphtalins im Allgemeinen höher liegen, als die der α-Substitutionsproducte.

Nach A. Ladenburg (3) entsteht beim Behandeln einer sehr verdünnten wässerigen, durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von *Parametatoluylendiamin* mit einer verdünnten Lösung von Kaliumnitrit *Amidoazotoluylen* $C_7H_7N_3$. Nachdem die Kaliumnitritlösung tropfenweise zugegeben worden ist, erhitzt man zum Kochen, filtrirt von einer geringen Menge schwarzen Theers ab und schüttelt mehrmals mit Aether aus. Beim Verdunsten hinterläfst der Aether ein braunes Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Toluol erhält man Amidoazotoluylen in grofsen Prismen, welche 18 Proc. Krystalltoluol enthalten, bei 83° schmelzen und bei 323° fast ohne Zersetzung destilliren. Sie sind leicht löslich in Alkohol,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 499. — (2) Jahresber. f. 1869, 486; dieser Bericht S. 408. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 219.

Chloroform und heifsem Wasser, schwerer löslich in Aether und heifsem Benzol. Amidoazotoluylen ist eine schwache Base; ihr *Chlorhydrat* bildet mit Platinchlorid ein in goldgelben Prismen krystallisirendes Salz der Formel $(C_7H_7N_3HCl)_2PtCl_4$. Das Chlorhydrat sowohl wie das *Sulfat* krystallisiren; beide werden schon durch Wasser zerlegt. Das Amidoazotoluylen verändert sich weder beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, noch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°. — Das Griefs'sche *Phenylendiamin* vom Schmelzpunkt 99°, welches eben so wie das Parametatoluylendiamin die beiden Amidogruppen in der Orthostellung enthält, verhält sich gegen salpetrigsaures Kalium diesem Körper analog und liefert damit *Amidoazophenylen*, $C_6H_5N_3$, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzoltoluol gereinigt weifse perlmutterglänzende Nadeln bildet vom Schmelzpunkt 98·5°. — Bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf schwefelsaures *Paraorthotoluylendiamin* entsteht ein bei 99° schmelzender Körper.

Nach R. Anschütz und G. Schultz (1) liefert in Aether, Benzol oder Toluol gelöstes *Parabromanilin* (Schmelzpunkt 63°) beim Behandeln mit Natrium *Azobenzol* und nicht Benzidin [Glaser (2)].

Bogdanoff (3) hat bei Einwirkung von *Antimonchlorür auf Azobenzol* eine schwarze metallglänzende amorphe Masse erhalten, die sich in Weingeist und Wasser mit kirschrother Farbe löst. Azophenylen entstand nicht.

V. Meyer (4) giebt zur *Darstellung gemischter Azoverbindungen* aus Amido- und Nitrokörpern (5) folgende fast allgemein gültige Vorschrift: Das Amin wird in zwei Aequivalenten verdünnter Salpetersäure gelöst, sodann demselben die verdünnte Lösung von Kaliumnitrit zugesetzt und darauf die frisch bereitete Auflösung des Nitroalkyls in 1 Aeq. Aetzkali, die gleichfalls mit

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1398. — (2) Zeitschr. f. Chem. [2] 1866, 310. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1598 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 530 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 384. — (5) Jahresber. f. 1875, 701.

Wasser verdünnt wurde, zugegossen. Zur Mischung, die so verdünnt sein muſs, daſs auf 3 g des Nitroalkyls im Ganzen ½ bis 1 l Flüssigkeit gewonnen werden, setzt man Kalilauge, welche den gebildeten Azokörper, sofern er noch saure Eigenschaften besitzt, mit intensiv rother Farbe löst, filtrirt nun und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure. Die reinen Azoverbindungen fallen als gefärbte Niederschläge aus; sie werden gewaschen und passend umkrystallisirt. Weniger glatt verläuft die angegebene Reaction bei Körpern, die sehr leicht Diazoamidoverbindungen bilden (Amidobenzoësäure). — *Azonitropropylphenyl*, aus *salpetersaurem Diazobenzol und primärem Nitropropankalium* dargestellt, $CH_3CH_2CH\begin{cases}NO_2\\N_2.C_6H_5\end{cases}$, krystallisirt aus Alkohol in dunkelorangefarbenen breiten Nadeln, die bei 98 bis 99° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Die Verbindung löst sich in Alkalien mit intensiv rother, in concentrirter Schwefelsäure mit anfangs violettrother Farbe auf. — Versetzt man nach J. Barbieri (1) die Lösung von *Nitroäthylazophenyl* (2) in Kalilauge mit starker Natronlauge, so scheidet sich das Salz $C_6H_5.N_2.C\begin{cases}CH_3\\Na\\NO_2\end{cases}$ als orangefarbener, aus kleinen Blättchen bestehender Niederschlag aus, der durch Waschen mit Wasser gereinigt werden kann. — *Nitroäthylazoparatolyl*, $CH_3C_6H_4N_2.C_2H_4.NO_2$, aus Paratoluidin und Nitroäthan nach der Methode von V. Meyer (3) erhalten, bildet orangerothe Prismen, die einen charakteristischen Stahlglanz zeigen und bei 133° unter Gasentwickelung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure gelöst giebt die Substanz eine fuchsinrothe, rasch miſsfarbig werdende Lösung. Die Verbindung zersetzt sich beim Aufbewahren. In Alkalien ist sie mit rother Farbe löslich; die wässerige Lösung des Natronsalzes giebt mit Mercuronitrat einen gelben, mit Silbernitrat

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 386. — (2) Jahresber. f. 1875, 701. — (3) Siehe oben diese Seite.

einen rothbraunen, bald schwarz werdenden, mit Kupfersulfat oder Zinkchlorid einen gelben Niederschlag. — *Nitroäthylazoorthotolyl* (1) krystallisirt aus Alkohol in orangefarbenen breiten Nadeln vom Schmelzpunkt 87 bis 88°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe. Beim Abscheiden aus noch nicht ganz reinen Salzlösungen wird es leicht harzig. Das *Natronsalz* $C_9H_{10}NaN_3O_2$, wie oben angegeben dargestellt, bildet goldglänzende Flitter. Die Niederschläge, welche es mit den Salzen schwerer Metalle giebt, gleichen denen der Paratolylverbindung; das Silbersalz ist lebhafter roth gefärbt. — Lösungen von *Nitroäthylazophenyl* in wässerigem Ammoniak hinterlassen beim Verdunsten diese Verbindung, die beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von 9·53 bis 10·32 Proc. Stickstoff zersetzt und durch Schwefelammonium reducirt wird. — F. Hallmann (2) stellte aus *Metanitranilin* und *Nitroäthan* nach der oben gegebenen Methode *Nitroäthylazometanitrophenyl* $C_2H_4NO_2 . N_2 . C_6H_4NO_2$ dar. Dasselbe bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches sich in heifsem Alkohol leicht und in Alkalien mit rother Farbe löst. Das Natriumsalz, ein orangefarbener Niederschlag, ist schwer löslich. Seine Lösung giebt mit Silbernitrat einen dunkelbraunrothen, mit Kupfersulfat einen grünlichgelben, mit Bleiacetat einen gelben Niederschlag. Nitroäthylazometanitrophenyl wird durch gelindes Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (spec. Gew. 1·12) zu einer unbeständigen Base reducirt, deren Chlorhydrat beim Eindampfen seiner Lösung sich zersetzt. Ein *Zinndoppelsalz* $C_8H_{16}N_4Cl_2 + SnCl_4$ erhält man als weifsen krystallinischen Niederschlag, wenn die durch Eis gekühlte Reductionsflüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt wird. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit rauchender Salzsäure im Vacuum getrocknet. — Die zur Darstellung obiger Verbindung nöthige Lösung von salpetersaurem *Diazonitrobenzol* erhält man, wenn die Lösung von Metanitranilin

(1) Die Lösung von Orthodiazotoluol mufs vor dem Zusatz der Nitroverbindung filtrirt werden. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 389.

in 2 Aeq. Salpetersäure mit Kaliumnitrit versetzt und von dem entstehenden hellgelben Niederschlag abfiltrirt wird. Dieser hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8N_6O_4$; er bildet ein zartes, sehr elektrisches Pulver, welches in Alkohol schwer, in Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. fast gar nicht löslich ist und welches bei 175 bis 176° unter Zersetzung schmilzt. Es ist indifferent gegen Säuren und Alkalien; selbst durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130° wird es nicht verändert. Dieser Körper ist wahrscheinlich *Dinitroamidoazobenzol* $C_6H_4(NO_2)\text{-}N_2\text{-}C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases}$; sehr leicht bildet er sich, wenn auf 2 Mol. Nitranilin in alkoholischer Lösung 1 Mol. salpetrige Säure (Kaliumnitrit) reagirt (1). — *Nitroäthylazobenzoësäure* $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\N_2C_2H_4NO_2\end{cases}$ (aus Amidobenzoësäure und Nitroäthankalium) läfst sich nach H. Wald (2) nicht von der gleichzeitig entstehenden Diazoamidobenzoësäure trennen. — *Nitroäthylazoparabromphenyl* $C_2H_4NO_2N_2C_6H_4Br$ bildet ziegelrothe, glänzende Kryställchen, die, rasch erhitzt, bei 135 bis 138° unter Zersetzung schmelzen. Das *Kaliumsalz* $C_8H_7BrN_3O_2K$ besteht aus rothen Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Seine Lösung gieht mit Silbernitrat einen tief orangefarbenen, schnell schwarz werdenden, mit Bleiacetat einen hellrothen, mit Kupfersulfat einen grüngelben Niederschlag.

S. Gabriel (3) hat *Metazoxydibrombenzol* durch Erhitzen von 13 Thl. *Metabromnitrobenzol* (Schmelzpunkt 63°) (4), 50 Thl. Alkohol (circa 90 procentig) und 8 Thl. Aetzkali dargestellt. Nach beendeter Reaction wird noch 1/2 Stunde gekocht, sodann der Alkohol abdestillirt, die rückbleibende braunrothe Krystallmasse durch Waschen mit Wasser oder Alkohol von einem rothen Farbstoff befreit und aus heifsem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle oder besser aus siedendem, Salpetersäure enthalten-

(1) *Amidobenzoësäure* verhält sich ähnlich wie Nitranilin. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 393. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1405. — (4) Griefs, Jahresber. f. 1866, 456; Wurster und Grubenmann, Jahresber. f. 1874, 375.

dem Eisessig umkrystallisirt. Metazoxydibrombenzol, $C_{12}H_8Br_2N_2O$, bildet hellgelbe breite Prismen, die bei 111 bis 111·5° schmelzen und sich in Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol lösen. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich; mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine tiefgelbe, beim Erwärmen blutrothe Lösung. — *Metahydrazodibrombenzol* (1), durch Kochen mit alkoholischem Schwefelammonium aus voriger Verbindung dargestellt, $C_{12}H_{10}Br_2N_2$, bildet weiſse oder schwach röthlich gefärbte dicke Prismen oder feine Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 109° und ist in Aether, Benzol, warmem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol leicht löslich. Es ist unzersetzt flüchtig und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe. — *Hydrazodibrombenzol* vom Schmelzpunkt 130° gehört der Parareihe an. — *Azodibrombenzol* $C_{12}H_8Br_2N_2$, aus Metahydrazodibrombenzol dargestellt durch Oxydation mit Eisenchlorid, krystallisirt in feinen Nadeln mit schiefer Endfläche, die bei 125·5° schmelzen; es ist leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Nitrobenzol, schwer in Alkohol löslich. Es ist unzersetzt flüchtig. Derselbe Körper entsteht beim Kochen der alkoholischen Lösung von Hydrazodibrombenzol mit Thierkohle. — Wird Hydrazodibrombenzol so lange mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis auf Zusatz von Wasser völlige Lösung erfolgt und die durch Thierkohle entfärbte Lösung mit Ammoniak übersättigt, so bildet sich *Metadibrombenzidin* $C_{12}H_{10}N_2Br_2$. Dasselbe stellt weiſse, rhombenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 151·5 bis 152° dar, die in heiſsem Alkohol, in Aether, Benzol, Nitrobenzol leicht, schwer in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Die Krystalle verflüchtigen sich beim Erhitzen unter geringer Bräunung. Das *Chlorhydrat* $(C_{12}H_{10}N_2Br_2)$, 2 HCl bildet weiſse Krystallschuppen; das *Platinsalz* hat die Formel $[(C_{12}H_{10}N_2Br_2)_2, 2\,HCl]PtCl_4$. — *Parazoxydijodbenzol* $C_{12}H_8J_2ON_2$, stellt man durch Erhitzen von 10 Thl. *Jodnitrobenzol* (2) vom Schmelzpunkt 172°, 16 Thl. Aetzkali und 100 Thl. Alkohol dar. Es krystallisirt in hellgel-

(1) Jahresber. f. 1873, 724; f. 1864, 527. — (2) Jahresber. f. 1866, 457.

ben Platten und Schuppen, schmilzt bei 199 bis 199·5° und ist fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heifsem Alkohol, sowie in Eisessig und Aether. In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol löst es sich leicht. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. des angewandten Jodnitrobenzols. Mit alkoholischem Schwefelammonium 1 Stunde im geschlossenen Rohr bei 100° erwärmt, bildet es *Parahydrazodijodbenzol*, welches in weifsen oder schwach gelben Blättchen und platten Nadeln krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt konnte nicht genau bestimmt werden, weil er mit der Schnelligkeit des Erhitzens steigt und bei langsamem Erhitzen die Verbindung sich vor dem Schmelzen schwärzt. Er liegt über 100°. Mit Salzsäure gekocht zersetzt sich die Verbindung unter Jodabscheidung. Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid oder Thierkohle entsteht *Parazodijodbenzol*, welches in röthlichen Schuppen vom Schmelzpunkt 237° krystallisirt. Diese Verbindung ist schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Nitrobenzol löslich. Man erhält sie auch, wenn man *Azoxydijodbenzol* in warmer concentrirter Schwefelsäure löst, die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Nadeln mit Wasser behandelt, den entstandenen braunen Niederschlag mit Benzol auszieht und dieses verdunstet. Die Verbindung verflüchtigt sich beim Erhitzen unter Hinterlassung einer Spur Kohle. — *Metazoxydijodbenzol*, aus 10 Thl. Jodnitrobenzol (1) (Schmelzp. 56°), 50 Thl. Alkohol und 8 Thl. Aetzkali erhalten, bildet platte gelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen völlig verflüchtigen; sie sind in kaltem Alkohol schwer, in heifsem leicht löslich und gleichfalls leicht löslich in den anderen üblichen Lösungsmitteln. — *Metahydrazodijodbenzol* schmilzt bei 89 bis 90°, ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und zersetzt sich mit Salzsäure unter Abscheidung von Jod. — *Metazodijodbenzol* krystallisirt in orangerothen Nadeln mit schiefer Endfläche und schmilzt bei 150°. Es ist in Alkohol schwer,

(1) Jahresber. f. 1866, 457.

in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich. — Aus *Orthobromnitrobenzol* konnte bei Einwirkung alkoholischer Kalilauge ein krystallinisches Product nicht erhalten werden.

V. Griefsmayer (1) hat durch Erhitzen von *salzs. Anilin mit Azobenzol* in geschlossenem Rohr wahrscheinlich *Azotriphenylblau* ($C_{18}H_{15}N_3$) und *Hydrazotriphenylroth* ($C_{18}H_{17}N_3$) dargestellt. Das erstere besteht aus beinahe schwarzen, kupferroth glänzenden krystallinischen Körnchen, die sich in Alkohol mit dunkelblauer Farbe lösen; das letztere bildet violett-schwarze Körnchen, deren alkoholische Lösung violett-roth gefärbt ist. Der blaue Körper geht durch Wasserstoffaufnahme in den rothen über; Griefsmayer nennt diese Substanzen *Chamäleïnroth* und *Chamäleïnblau*. Durch Auflösen des Chamäleïnroth in verdünnter Schwefelsäure erhält man eine blaugrüne, karminroth fluorescirende Lösung von *Chamäleïngrün*.

E. Fischer (2) zeigt, dafs die Verbindung, welche Zotta (3) durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf *Diäthylharnstoff* erhielt, sich reiner darstellen läfst, wenn man überschüssige *salpetrige Säure* in die ätherische Lösung des Harnstoffs leitet. Der Aether wird bei sehr niederer Temperatur verdunstet; das rückbleibende Oel wäscht man mit Wasser, löst es wieder in Aether, trocknet die Lösung mit Chlorcalcium und verdunstet abermals. Der ölige Rückstand setzt bei längerem Stehen in der Kälte und im Vacuum gut ausgebildete, klare Tafeln ab, welche bei 5° schmelzen; die ganze Masse zum Erstarren zu bringen gelang nicht. Die Substanz ist *Nitrosodiäthylharnstoff* $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{N.C_2H_5.NO}{NHC_2H_5}$; gegen Säuren und Alkalien ist sie indifferent, beim Zusammenbringen mit Phenol und Schwefelsäure bildet sie Liebermann'sche Farbstoffe (4). Dieser Harnstoff wird in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure zu *Di-*

(1) Pogg. Ann. 159, 581, 524. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 111. — (3) Jahresber. f. 1875, 714. — (4) Jahresber. f. 1874, 454.

äthylhydrazinharnstoff reducirt. Die Reduction, bei der die Temperatur 20 bis 25° nicht übersteigen darf, ist beendet, wenn die Flüssigkeit durch Salzsäure und Wasser nicht mehr getrübt wird. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, mit Kalilauge unter Abkühlen versetzt und die Hydrazinverbindung mit Aether mehrmals extrahirt; beim Verdampfen des letzteren bleibt ein farbloser Syrup, welcher alkalisch reagirt und Fehling'sche Lösung, sowie Platinchlorid in kalischer Lösung beim Erwärmen reducirt. Der Diäthylhydrazinharnstoff ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; beim Kochen mit Wasser wird er nicht verändert; bei stärkerem Erhitzen zersetzt er sich fast ohne Verkohlung. Das *Chlorhydrat* wird am besten erhalten durch Ansäuern der alkoholischen Lösung des Harnstoffs mit rauchender Salzsäure; auf Zusatz von Aether fällt das Salz $C_5H_{13}N_3O$, HCl in feinen weifsen Nadeln aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht, weniger in concentrirter Salzsäure lösen und sich beim Erhitzen zersetzen. Das *Chloroplatinat* $(C_5H_{14}N_3OCl)_2PtCl_4$ scheidet sich in schönen gelben Nadeln aus, wenn zu einer mit überschüssigem Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Chlorhydrats Aether zugefügt wird. — Durch Alkalien, glatter durch Erhitzen mit 3 bis 4 Thl. Salzsäure vom spec. Gew. 1·19 im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad, wird der Harnstoff unter Wasseraufnahme in Kohlensäure, Aethylamin und *Aethylhydrazin* $C_2H_5NH . NH_2$ zersetzt. Das *Dichlorhydrat* des letzteren, $C_2H_5NHNH_2$, 2 HCl, krystallisirt beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln aus und kann durch Waschen mit rauchender Salzsäure leicht rein erhalten werden. Dieses Salz giebt schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad Salzsäure ab und verwandelt sich wahrscheinlich in das *Monochlorhydrat*, welches zerfliefslich ist und geringe Krystallisationsfähigkeit besitzt. Die freie Base, Aethylhydrazin, ist flüchtig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol und riecht ammoniakalisch. — *Aethylphenylharnstoff* (1) giebt ein wohl charakterisirtes

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 881.

Nitrosamin, welches durch Salzsäure in Anilin und *Aethylhydrazin* gespalten wird. Diese Methode eignet sich sehr gut zur Darstellung von letzterer Verbindung. — Auf Bemerkungen von H. Kolbe (1) über die *Constitution der Hydrazinbasen* sei verwiesen.

E. Fischer (2) theilt Weiteres über Hydrazinverbindungen (3) mit. Nach Ihm läfst sich in *Mono-* und *Diphenylharnstoff* eine Nitrogruppe nicht einführen. Die erstere Verbindung wird durch salpetrige Säure vollkommen zersetzt, die letztere dagegen kaum angegriffen. — Während die gewöhnlichen Salze des *Diazobenzols* durch Reductionsmittel vollkommen zerstört werden, werden *Diazoamidobenzol* und *Diazobenzoldiäthylamid* (4) in alkoholischer Lösung durch Zink und Essigsäure glatt in *Phenylhydrazin* (5) und Anilin resp. Diäthylamin umgesetzt; Zwischenproducte von der Formel $C_6H_5(NH)_3C_6H_5$ wurden nicht beobachtet. — Behandelt man das rohe, durch Zersetzen von phenylhydrazinsulfons. Natrium mit Salzsäure erhaltene *Phenylhydrazinchlorhydrat*, nachdem es in der zehnfachen Menge heifsen Wassers gelöst und die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, mit überschüssigem *Kaliumnitrit*, so scheidet sich sofort *Diazobenzolimid* als dunkelbraunes Oel ab, dessen vollständige Abscheidung durch langsames Erhitzen am Rückflufskühler bis zum Sieden und zu der Beendigung der Gasentwicklung bewirkt wird. Das Diazobenzolimid wird mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand 1 bis 2 mal mit Wasserdämpfen destillirt. Die Ausbeute beträgt circa 50 Proc. vom Gewicht des angewandten Anilins. — *Phenylhydrazin* und *Schwefelkohlenstoff* vereinigen sich zu *phenylsulfocarbazins. Phenylhydrazin* $C_6H_5 . N_2H_3 . CS . SH . C_6H_5N_2H_3$. Dieses Salz löst sich in alkoholischem Kali; Schwefelsäure fällt aus der mit Wasser verdünnten Lösung die freie *Phenylsulfocarbazinsäure* in weifsen,

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 315. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 880. — (3) Jahresber. f. 1875, 703. — (4) Jahresber. f. 1875, 695. In dieser von Fischer angeführten Abhandlung werden nur Diazobenzoldimethylamid und Diazobenzoläthylamid beschrieben. — (5) Jahresber. f. 1875, 705.

oder schwach bläulich gefärbten, glänzenden Blättchen, die sich in Alkalien leicht lösen und mit Phenylhydrazin obiges Salz regeneriren. Die *Salze* sind schlecht charakterisirte Verbindungen; die in Aceton gelöste Säure giebt mit Bleiessig einen rothgelben Niederschlag unbestimmter Zusammensetzung. Auch die freie Säure ist sehr unbeständig; beim Erwärmen giebt sie Schwefelkohlenstoff ab und es bildet sich phenylsulfocarbazinsaures Phenylhydrazin, welches unter Verlust von Schwefelwasserstoff in eine Verbindung $(C_6H_5N_2H_2)_2CS$ (*Diphenylsulfocarbazid*) übergeht. Diese Substanz wird am besten erhalten durch Erhitzen des erwähnten Salzes auf 80 bis 90°, bis die momentan beginnende Entwicklung von Schwefelwasserstoff aufhört und Ammoniakgeruch auftritt. Die Lösung des schmutzig blauen Reactionsproductes in heifsem Alkohol scheidet beim Erkalten das Diphenylsulfocarbazid in farblosen harten Prismen ab. Dasselbe zersetzt sich beim Erhitzen über 100° und theilweise schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol; in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd behandelt wird es nicht entschwefelt. In wässeriger oder alkoholischer Kalilauge löst es sich leicht und mit rother Farbe beim Erwärmen; beim Ansäuern der Lösung scheiden sich schwarze Flocken aus, die durch Lösen in warmem Chloroform und Fällen mit Alkohol in blauschwarze mikroskopische Nadeln der Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_4S$ verwandelt werden. Diese *Verbindung* löst sich in Alkalien mit intensiv rother Farbe und färbt Wolle und Seide dunkelroth, doch sind diese Farben weder ächt, noch schön. Die Lösung in Chloroform ist dichroïtisch, die concentrirte Lösung ist dunkelroth, die verdünnte grün gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit blauer Farbe; Brom giebt mit ihm gut krystallisirende Substitutionsproducte; in alkalischer Lösung wird er durch Zinkstaub leicht reducirt, wobei die Farbe durch roth und violett in weifs übergeht. Diese weifse Lösung färbt sich nach Entfernung des Zinks an der Luft violett; auf Zusatz von Säuren fallen rothe, krystallinische Flocken aus. — *Phenylhydrazin und Jodäthyl* wirken bei Anwendung gröfserer Mengen mit explosionsartiger Heftigkeit auf einander. — Ein Gemenge von 1 Mol. *Phenyl-*

hydrazin und 1 Mol. *Bromäthyl* erstarrt nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflußkühler zu einem Magma weißer feiner Nadeln, die sich vollkommen in Wasser lösen. Diese Lösung giebt beim Versetzen mit Natronhydrat ein Gemenge flüssiger, flüchtiger Basen, die nicht getrennt werden konnten. Die wässerige, durch Ausschütteln mit Aether von den Basen getrennte Lösung enthält *Phenyldiäthylhydrazoniumbromid* $C_6H_5 . N_2H_2(C_2H_5)(C_2H_5Br)$, welches sich auf Zusatz von Natronhydrat in feinen weißen Nadeln abscheidet. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in wasserhellen Prismen. Das Hydrazoniumbromid ist leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol; es wird durch Alkalien nicht angegriffen, durch Silbersalze und Silberoxyd dagegen leicht entbromt. Bei den Hydrazinverbindungen tritt demnach die Bildung von Ammoniumkörpern bereits ein, wenn eins der Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Aethyl vertreten ist. — *Benzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5 . N_2H . CH . C_6H_5$, entsteht unter starker Wärmeentwicklung nach der Gleichung :



$$C_6H_5N_2H_3 + C_6H_5CHO = C_6H_5N_2H . C_7H_6 + H_2O.$$

Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen Prismen vom Schmelzpunkt 152·5° und destillirt unzersetzt. — *Aethylidenphenylhydrazin* $C_6H_5 . N_2H . CH . CH_3$, krystallisirt aus Ligroïn in glänzenden Blättchen. Bei Gegenwart von Säuren färbt sich das Gemenge von Hydrazin und Acetaldehyd intensiv grün; auf Zusatz von Wasser fällt eine gelbe, körnige Substanz mit schwach basischen Eigenschaften aus. Phenylhydrazin und *Isocyansäureäther* liefern das *Aethylphenylsemicarbazid* (1), $C_6H_5 . NH . NH . CO . NH . C_2H_5$, welches aus Alkohol in farblosen glänzenden Blättchen oder in gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Die Heftigkeit der Reaction wird bei Darstellung größerer Mengen durch Verdünnen der Ingredienzien

(1) E. Fischer nennt Verbindungen, die durch Eintritt von Säureradicalen in die Hydrazingruppe entstehen : *Azide*; die Harnstoffabkömmlinge der Hydrazine sind *Carbazide*, *Sulfocarbazide;* ist eine Amidgruppe neben einer Azidgruppe vorhanden, so wird dieses durch die Silbe „semi“ ausgedrückt.

mit Aether gemäfsigt. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge wird das Carbazid in Kohlensäure, Aethylamin und Phenylhydrazin gespalten. Wird die mit concentrirter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung des Carbazids mit überschüssigem Kaliumnitrit behandelt und dann mit Wasser versetzt, so fällt *Nitrosoäthylphenylsemicarbazid* $C_6H_5 . N(NO) . NH . CO . NH . C_2H_5$ in hellgelben Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Das Nitrososemicarbazid giebt mit Phenol und Schwefelsäure Farbstoffe; mit Alkalien, in denen es sich leicht löst, gekocht, zerfällt es in Kohlensäure, Aethylamin und *Diazobenzolimid*; beim Aufbewahren zerfliefst es zu einer rothbraunen öligen Masse; es schmilzt bei 86° unter theilweiser Zersetzung. Durch Reduction dieser Verbindung wurde Aethylphenylsemicarbazid erhalten. — Durch Einwirkung von cyans. Kalium auf salzs. Phenylhydrazin entsteht *Phenylsemicarbazid* $C_6H_5 . NH . NH . CO . NH_2$, welches aus Wasser in farblosen Blättchen krystallisirt und sich gegen Alkalien, Säuren und Kaliumnitrit ähnlich der vorigen Verbindung verhält. Das Nitrosoproduct bildet farblose Blättchen. — Durch Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 2 Mol. Phenylhydrazin, oder durch längeres Kochen von 1 Thl. Phenylhydrazin mit $1^1/_2$ bis 2 Thl. Eisessig entsteht *Phenylacetazid* $C_6H_5N_2H_2(C_2H_3O)$, welches aus heifsem Wasser in seideglänzenden Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid eine syrupartige Masse liefert. — *Phenyloxazid* $(C_6H_5N_2H_2)_2(CO)_2$, eine schwach gelbliche Krystallmasse, entsteht beim Erhitzen von Phenylhydrazin mit Oxalsäure auf 110 bis 120°. — *Pikrylchlorid* wirkt auf alkoholische Lösungen von Phenylhydrazin unter Bildung rother glänzender Blättchen der Formel $C_6H_5N_2H_2C_6H_2(NO_2)_3$ ein. — *Paratolylhydrazin* krystallisirt aus der Lösung des Rohproductes in Aether bei starkem Abkühlen in feinen weifsen Blättchen, die bei 61° schmelzen und bei 240 bis 244° unter geringer Zersetzung sieden. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser. Aus ätherischer Lösung wird es in gut ausgebildeten, rhombischen Tafeln erhalten. — In der Benzidinreihe und

bei substituirten Anilinen gelingt die Darstellung von *Hydrazinbasen* leicht, schwerer bei der Amidobenzoësäure und den Amidophenolen und bei dem Rosanilin. (Vgl. Griefs, diesen Bericht S. 717.)

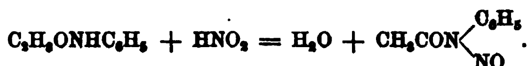
E. Fischer (1) stellt *Diphenylnitrosamin* (2) nach folgender Methode dar. 40 g Diphenylamin werden in 200 g Alkohol und 30 g Salzsäure (1·19) aufgelöst und dieser Lösung unter Abkühlen eine Solution von 25 g Kaliumnitrit (95-procentig) in 25 g Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs grün, sodann braun, während Chlorkalium und Diphenylnitrosamin sich abscheiden. Durch Zusatz von 30 bis 40 g Wasser und starkes Abkühlen der Lösung wird diese Abscheidung vollendet. Das abfiltrirte Krystallgemenge wäscht man anfangs mit wenig Alkohol, später mit Wasser; das rückbleibende Nitrosamin wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute an demselben beträgt 85 Proc. der theoretischen. — Löst man Diphenylnitrosamin in der fünffachen Menge Alkohol, fügt dann überschüssigen Zinkstaub und allmählich Eisessig hinzu, so wird unter bedeutender Wärmeentwicklung *Diphenylhydrazin* neben Diphenylamin gebildet. Die Reaction ist beendet, wenn eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Salzsäure sich nicht mehr grünblau färbt. Die filtrirte, auf 1/4 ihres Volumens eingedampfte Lösung verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, setzt unter Abkühlen einen grofsen Ueberschufs rauchender Salzsäure hinzu, behandelt die ausfallenden, schwach blau gefärbten Nadeln mit heifser und verdünnter Salzsäure, filtrirt von dem hierbei ungelöst bleibenden Diphenylamin ab und fällt aus dem abgekühlten Filtrat durch Salzsäure das nun reine *Diphenylhydrazinchlorhydrat* $(C_6H_5)_2N_2H_2 . HCl$. *Diphenylhydrazin* ist ein schwach gelbes Oel, welches sich schwer in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform löst und sich bei der Destillation zum Theil in Ammoniak, Diphenylamin

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1796, 1840. — (2) Jahresber. f. 1875, 682.

und harzige Producte spaltet. Gegen Fehling'sche Lösung verhält es sich ziemlich beständig. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit tiefblauer Farbe gelöst. Das Sulfat und Nitrat dieser Base krystallisiren in feinen weifsen Nadeln, die sich an der Luft und am Licht rasch blau färben. Eine Umlagerung dieser Base in das isomere *Benzidin* wurde nie beobachtet. — Durch Oxydationsmittel wird Diphenylhydrazin meist unter lebhafter Gasentwicklung in blau- und rothviolette Farbstoffe übergeführt. — *Monobenzoyldiphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N_2H . CO . C_6H_5$, bildet sich leicht bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine ätherische Lösung der Base; *Benzylidendiphenylhydrazin* $(C_6H_5)_2N_2 . CHC_6H_5$ entsteht beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Benzaldehyd und Diphenylhydrazin. — In kalt gehaltener verdünnter saurer Lösung wird Diphenylhydrazin durch salpetrigsaures Kali unter Entwicklung von Stickoxydul in *Diphenylnitrosamin* übergeführt.

Nach O. Witt (1) wirkt Brom auf *Diphenylnitrosamin* (2) unter Bildung von *Tetrabromdiphenylamin* ein. Durch Zink und Salzsäure, schneller durch Natriumamalgam in essigs. Lösung, wird Diphenylnitrosamin in Diphenylamin übergeführt.

Nach O. Fischer (3) wirken *salpetrige Säure und Acetanilid* (letzteres in abgekühltem Eisessig gelöst) unter Bildung von *Nitrosoacetanilid (Acetylphenylnitrosamin)* auf einander ein:



$$C_2H_3ONHC_6H_5 + HNO_2 = H_2O + CH_3CON\langle{}^{C_6H_5}_{NO} .$$

Die Reaction verläuft fast quantitativ; sie ist beendet, wenn die Lösung durch überschüssige salpetrige Säure grün gefärbt ist. Der neue Körper wird durch Lösen in Eisessig und Fällen aus dieser Lösung mit Wasser rein erhalten. Er ist sehr unbeständig; beim Aufbewahren zersetzt er sich unter Entwicklung salpetriger Säure; beim Kochen mit Wasser schmilzt er und geht dann plötzlich in eine schmierige Masse über. In Aether, Alkohol

(1) Monit. scientif. [3] 6, 268. — (2) Jahresber. f. 1875, 682. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 463; vgl. W. Heintz, daselbst, 1578.

und Eisessig ist Nitrosoacetanilid leicht löslich; beim Verdunsten der Lösungen verwandeln sich die anfangs anschiefsenden Krystalle in schwarze Körper. Durch rasches Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man hübsche Nadeln. Nitrosoacetanilid giebt mit Phenol und Schwefelsäure behandelt die Liebermann-schen Farbenerscheinungen (1); es schmilzt bei 40 bis 41° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sein Staub reizt zum Niesen. Durch reducirende Agentien wird es in Acetanilid übergeführt.

H. Wichelhaus (2) konnte durch Reduction von *Nitroacetophenon* nach der Vorschrift von Engler und Emmerling (3) *Indigo* nicht erhalten. A. Emmerling und C. Engler (4) halten Wichelhaus gegenüber Ihre früheren Angaben aufrecht, doch sind Sie nicht im Stande, die Bedingungen, unter denen Sie Indigo erhielten, anzugeben. Sie gingen damals von einem syrupartigen Nitroacetophenon aus, welches nicht wieder dargestellt werden konnte. Die Höhe der Temperatur und die Qualität des Zinkstaubs (dunkelblaugrauer eignet sich am besten) haben grofsen Einflufs auf das Resultat der Reduction.

C. Engler und Janecke (5) modificirten den von Kühne (6) vorgeschlagenen Apparat zur *Gewinnung von Indol aus Eiweifs* durch Schmelzen mit Kalihydrat insofern, als Sie an Stelle der abgesprengten Glasretorte als Helmaufsatz einen sich konisch verengenden Eisenblechhelm anwandten. Das Destillationsgefäfs bestand in einer 21 cm weiten, gufseisernen Schale mit rinnenartigem Rand; in dem Blechhelm, in dessen Spitze mit Kork das Entbindungsrohr eingesetzt ist, befanden sich, in zwei gegenüberliegenden Ringeinsätzen mit Kork- oder Kautschukringen befestigt, zwei runde Glasscheiben. Die Erhitzung wurde fortgesetzt, bis sich im oberen Theil des Entbindungsrohrs braune Oeltröpfchen verdichteten; dann liefs man erkalten, setzte Wasser zu der Schmelze und destillirte wieder in derselben Weise und zwar so lange, als sich im Kühlrohr krystal-

(1) Jahresber. f. 1874, 454. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1106. — (3) Jahresber. f. 1870, 627. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1422. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1411. — (6) Jahresber. f. 1875, 878.

linische Ansätze von Indol bildeten. Das Destillat wurde mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge wurden filtrirt und das Filtrat wurde durch Destillation auf dem Wasserbad ätherfrei gemacht. Das zurückbleibende, gelbe, dicke Oel wäscht man mit Salzsäure und kocht es dann am Rückfluſskühler mit Wasser. Die heiſs filtrirte Lösung, welche während des Erkaltens sich milchig trübt, liefert nach einigen Stunden in Blättchen krystallisirendes Indol. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug bei Anwendung von *Blutalbumin* 0·25 Proc.; doch war die Mutterlauge noch stark indolhaltig. *Hühnereiweiſs* gab dieselbe Ausbeute; aus *Caseïn* und *Kleber* erhielt man nur 0·1 Proc. Indol; noch geringer war die Ausbeute bei Anwendung von *Leim* und *Hornsubstanz*. Je mehr locker gebundenen Stickstoff (1) die Eiweiſsart enthält, desto geringer ist die Ausbeute an Indol. Doch konnte aus Eiweiſs, welches mit Barythydrat, resp. Salzsäure behandelt worden war, auf die angegebene Weise Indol nicht erhalten werden. — Engler und Janecke bestätigen die Angaben Baeyer's (2), nach denen es vortheilhafter ist, zur Gewinnung von Indol Indigblau in Isatin und Oxindol überzuführen, als das durch Zinn und Salzsäure reducirte *Indigblau* mit Zinkstaub zu destilliren. Trotz verschiedenartigster Abänderungen der Bedingungen war nach letzterer Methode die Ausbeute an Indol immer eine äuſserst geringe. — C. Engler und Janecke (3) haben vergeblich versucht, Ihr Eiweiſsindol nach Nencki's Methode (4) mittelst ozonisirten Sauerstoffs in Indigblau überzuführen. Das in Wasser fein suspendirte Pulver färbte sich erst nach tagelangem Durchleiten von Ozonsauerstoff gelblichbraun; mit Aether lieſs sich aus ihm ein blauer unlöslicher Farbstoff nicht abscheiden. Die abfiltrirte getrocknete Masse bestand nicht mehr aus Indol, der Indolgeruch war verschwunden und statt dessen ein höchst charakteristischer, lang anhaftender Geruch bemerkbar; die-

(1) O. Nasse, Jahresber. f. 1873, 886. — (2) Jahresber. f. 1869, 625. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1414. — (4) Jahresber. f. 1875, 879.

selbe ähnelte einem durch Behandlung von *Amidoacetophenon* mit salpetriger Säure erhaltenen Körper. — *Indol aus Indigblau*, in derselben Weise mit Ozonsauerstoff oxydirt, gab neben viel harzigen Producten Indigblau, wie schon Nencki gezeigt hatte. Engler und Janecke fanden, dafs achtstündiges Durchleiten von ozonisirtem Sauerstoff zur Oxydation von etwas über 0·1 g Indol genügte; fortgesetztes Einleiten von Ozon verringerte die Ausbeute an Indigblau. Andere Ozonisationsröhren erfordern natürlich andere Zeiten. Durch zu lange Einwirkung von Ozon wird demnach das Indigblau zerstört. — Das Eiweifsindol schmilzt nach öfterem Umkrystallisiren bei 85 bis 86°, nach Kühne (1) bei 89 bis 91°; Indigindol schmilzt bei 52°. Krystallform und Geruch beider Indole sind identisch. Die Dampfvolume gleicher Gewichtsmengen von Indol aus Indigblau (I), aus Blutalbumin (II, III; durch Schmelzen mit Kalihydrat) und aus Hühnereiweifs (IV; durch Schmelzen mit Kalihydrat) verhalten sich wie 1 (I) : 0·995 (II) : 0·923 (III) : 0·908 (IV), die beiden Indole sind demnach isomer. Engler und Janecke geben dem aus Eiweifs durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Indol den Namen *Pseudoindol*. Der Niederschlag, welchen dasselbe mit salpetriger Säure giebt, entwickelt beim Behandeln mit Alkalien keinen Indolgeruch. Pseudoindol giebt nur in concentrirter Lösung und erst nach einiger Zeit mit Chromsäure einen röthlich-gelben Niederschlag, der in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich ist, in Anilin und Salzsäure dagegen sich mit gelber Farbe löst. Indigindol liefert mit Chromsäure sofort einen violettbraunen, voluminösen Niederschlag, der unlöslich ist in Aether, Chloroform und Benzol, sich schwer und mit rother Farbe in Alkohol und Anilin, leicht und mit violetter Farbe in concentrirter Salzsäure löst. — Vorläufige Versuche liefsen Schlüsse darüber, ob Indigindol durch Schmelzen mit Kalihydrat in Pseudoindol übergeführt wird, nicht zu. — *Indigindol* durch andere *Oxydationsmittel* als Ozon in Indigblau überzuführen (Chrom-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1416, Anm.; vgl. auch Kühne, Jahresber. f. 1875, 878.

säure, Salpetersäure, Uebermangansäure, Wasserstoffsuperoxyd, Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure u. s. w.) gelang nicht.

E. Schaer (1) nimmt an, dafs bei Einwirkung von *hydroschwefliger Säure, Schwefelwasserstoff* und von *Wasserstoffpersulfiden* auf *Indigo* farblose Molekularverbindungen sich bilden, aus welchen Indigo durch alle die Agentien regenerirt werden mufs, die die genannten Schwefelderivate zerstören (z. B. schweflige Säure). — Verbindungen von *Wasserstoffpersulfid* mit *Strychnin* (2) entfärben angesäuerte Indiglösung.

Nitrile.

E. Hepp und G. Spiefs (3) fanden, dafs *Aldehyde und Nitrile* bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure nach folgendem Schema aufeinander reagiren : $R.CHO + 2R'CN + H_2O = RCH\langle{NH.CO.R' \atop NH.CO.R'}$. — Trägt man in gut abgekühlte conc. Schwefelsäure, welche 1 bis $1^1/_2$ Proc. *Paraldehyd* enthält (1 Mol.), nach und nach unter Umschütteln *Benzonitril* (2 Mol.) ein und läfst man die Flüssigkeit einige Stunden stehen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein weifses Pulver aus, welches mit Ammoniak gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Die so erhaltenen langen weifsen Nadeln, welche bei 204° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren, bestehen aus *Aethylidendibenzamid* $CH_3CH(NHCOC_6H_5)_2$; sie lösen sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und heifsem Alkohol; in Wasser sind sie fast unlöslich. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge erhält man aus dem Diamin Benzoësäure; beim Kochen mit Mineralsäuren zersetzt sich das Diamin unter Wasseraufnahme in Aldehyd und Benzamid. Der-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 340 (Corresp.). — (2) Jahresber. f. 1875, 778. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1424.

selbe Körper ist schon von Nencki (1), der den Schmelzpunkt 188° angiebt, und von Limpricht (2) (aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid) erhalten worden. Vergl. auch Bischoff (3). — Verdünnt man eine 2 Mol. entsprechende Gewichtsmenge Benzonitril mit dem gleichen Vol. Chloroform, behandelt diese Mischung mit conc. Schwefelsäure und trägt sodann 1 Mol. *Methylal* darin ein, so bildet sich *Methylendibenzamid* $CH_2(NHCOC_6H_5)_2$, welches aus Alkohol in langen weifsen verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 212° krystallisirt. In Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt sublimirt es fast unzersetzt. Es brennt mit rufsender Flamme. Mit verdünnten Säuren behandelt giebt es Benzamid, mit alkoholischem Kali Benzoësäure. — *Trichloräthylidendibenzamid* $CCl_3CH(NHCOC_6H_5)_2$ krystallisirt aus kochendem Alkohol in wawellitartig gruppirten Nadeln vom Schmelzp. 257°. Bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist schwer löslich in Aether, leichter in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Gegen Säuren und alkoholisches Kali verhält es sich wie die beschriebenen Diamine. — Aehnliche Körper erhält man aus *Benzonitril* und *Bromal*, *Butylchloral* oder *Valeraldehyd*. — *Bittermandelöl und Benzonitril* wirken unter den angegebenen Umständen nicht aufeinander. Den oben beschriebenen Verbindungen analog ist wohl auch die von Hübner und Schreiber (4) aus *Chloral* und *Acetonitril* erhaltene Substanz [*Trichloräthylidendiacetamid* $CCl_3CH(NHCOCH_3)_2$].

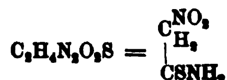
Nach H. Beckurts (5) wirkt *Chlor* nur bei Gegenwart von Jod und auch dann sehr träge *auf Acetonitril* ein. Nach fünftägigem Einleiten von Chlor hatte sich *Trichloracetonitril* gebildet, was aus der Bildung von Chloroform beim Zersetzen des zwischen 80 und 90° siedenden Productes mit Kalilauge geschlossen wurde.

(1) Jahresber. f. 1874, 504. — (2) Jahresber. f. 1856, 466. — (3) Jahresber. f. 1874, 792. — (4) Jahresber. f. 1873, 469. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1594.

Hach H. Beckurts und R. Otto (1) entsteht aus *Monochloracetonitril* beim Kochen mit Kalkmilch oder Kalilauge *Glycolsäure*, aus *Dichloracetonitril Dichloressigsäure*. *Trichloracetonitril* wird durch Kalkmilch in *Chloroform* und Kohlensäure, durch Kalihydrat noch vollständiger zersetzt.

Nach Denselben (2) besitzt das von Otto dargestellte *Dichlorpropionitril* (3) die Constitutionsformel CH_3CCl_2CN, da aus ihm durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol der Klimenko'sche *Dichlorpropionsäureäther* erhalten wurde (4). Das reine Nitril, aus dem entsprechenden Amid dargestellt (4), siedet bei 105°. Concentrirte Salzsäure und mäfsig conc. Schwefelsäure führen es in *Dichlorpropionsäure* über, welche bei 190 bis 195° siedet, einen eigenthümlichen Geruch besitzt und sich leicht in Wasser und Weingeist, nicht in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst. — Selbst bei Gegenwart von Jod und Molybdänchlorid gelang es nicht, in dem *Propionitril* mehr als zwei Atome Wasserstoff durch *Chlor* zu ersetzen.

A. Steiner (5) fand, dafs der Körper, welcher beim Zersetzen von *Quecksilberfulminat* mittelst trocknen *Schwefelwasserstoffs* sich bildet (6), die Formel :

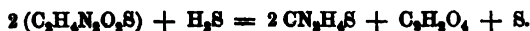


$$C_2H_4N_2O_2S = \begin{matrix} C^{NO_2} \\ |^{H_2} \\ CSNH_2 \end{matrix}$$

besitzt, also aus Nitrocyanmethan besteht, dem sich 1 Mol. Schwefelwasserstoff addirt hat. Der vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Aether hinterläfst beim Verdunsten, aufser dem *Nitroacethiamid*, freien Schwefel und eine wässerige Lösung von Sulfocyanammonium und Oxalsäure. Durch Schlämmen und Waschen mit Wasser kann die erstere Verbindung, welche in reinem Zustand durch Ausziehen des Quecksilbersulfids mit Aether erhalten wird, von

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1591. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1593. — (3) Jahresber. f. 1860, 400. — (4) Jahresber. f. 1870, 655; f. 1873, 562. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 779. — (6) Jahresber. f. 1875, 707.

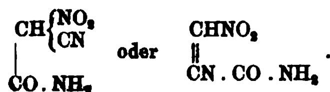
den letztgenannten Substanzen getrennt werden. Nitroacethiamid bildet, unter dem Mikroskop betrachtet, Säulen; es ist in Wasser vollkommen unlöslich, in Aether und Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus diesen Lösungen kann die Verbindung nur durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden, da sie sich noch unter dem Siedepunkt des Aethers unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. — Mit Wasser gelinde erwärmt, schneller noch mit wässerigem Ammoniak, zersetzt sich Nitroacethiamid lebhaft in Kohlensäure und Rhodanammonium, bei schnellem Erwärmen unter Abscheidung von Schwefel. In ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, zerfällt es in Oxalsäure, Thiocyanammonium und Schwefel:



$$2\,(C_2H_4N_2O_2S) + H_2S = 2\,CN_2H_4S + C_2H_2O_4 + S.$$

Durch Reduction der Nitrogruppe etwa entstandene Amine konnten nicht aufgefunden werden. — Mit Chlorkalk erwärmt liefert das Thiamid *Chlorpikrin*. — Wird *Quecksilberfulminat mit alkoholischem Ammoniak* in geschlossenem Gefäfs auf 80° erwärmt, so bilden sich kohlensaures Ammonium, Spuren einer in Alkohol löslichen Nitroverbindung, ein Cyan und Ammoniak enthaltender Körper und endlich basisches *Quecksilberfulminurat*. Eine Doppelverbindung der beiden letzten Substanzen wird dem Quecksilberoxydniederschlag durch heifses Wasser entzogen. Die Lösung hinterläfst beim Eindampfen einen krystallinisch und zugleich käsig aussehenden Körper, der sich nach öfterem Auflösen und Eindampfen in schwer lösliches basisches Quecksilberfulminurat zersetzt. Der käsige Körper entwickelt mit Säuren Blausäure; mit Schwefelwasserstoff zersetzt giebt er Schwefelquecksilber, Ammoniumfulminurat und Blausäure, mit Salmiaklösung gekocht Quecksilberchlorid und Ammoniumfulminurat. — Die Körper, welche bei *Zersetzung* der *Fulminursäure* durch alkoholisches Ammoniak bei 150° und durch verdünnte Salzsäure entstehen, sind amorph, in kaltem Wasser schwer, in Alkalien nicht löslich. — Uebergiefst man fein zerriebenes *Ammoniumfulminurat* nach und nach mit dem 5 bis 6fachen Gewicht englischer *Schwefelsäure*, so entwickeln sich unter Erwärmung der

Masse Kohlensäure und, wenn man erwärmt und nicht umschüttelt, *Nitroacetonitril*. Das letztere kann zu krystallinisch erstarrenden Tropfen verdichtet werden. Es bildet sodann lange, farblose Krystalle welche etwas über 40° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen. In Wasser bildet der Körper schwere, ölige Tropfen. Auf Platinblech erhitzt verbrennt er mit stark leuchtender Flamme. — Wird bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Ammoniumfulminurat die Reaction durch Abkühlen und Umschütteln gemäfsigt und erwärmt man nur zeitweise, so fällt, wenn man nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung und nachdem sich die Masse abgekühlt hat mit Wasser stark verdünnt, ein *isomeres oder polymeres Nitroacetonitril* als weifser krystallinischer Körper aus. Im Filtrat ist Ammoniak enthalten. Dieses Nitroacetonitril löst sich in heifsem Wasser und in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure; in kaltem Wasser und in Aether und Alkohol ist es unlöslich. Es schmilzt bei 216° unter Zersetzung; auf Platinblech erhitzt verpufft es. Seine wässerige Lösung, welche sauer reagirt, giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen weifsen, flockigen, mit Silbernitrat einen weifsen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Die *Quecksilberverbindung* entspricht wohl der Formel $(C_2HN_2O_2)_2Hg$. Sie ist in heifsem Wasser schwer löslich und verpufft beim Erhitzen auf Platinblech. Durch kochendes Barytwasser wird das Nitroacetonitril unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Baryumcarbonat zersetzt; die Lösung enthält ein krystallisirendes Barytsalz. Durch Zinn und Salzsäure wird Nitroacetonitril schnell zu einem primären Amin reducirt. — Steiner schlägt für die *Knallsäure* folgende Formeln vor:



Er fand ferner, dafs die Körper $C_6H_{11}N_9O_8$ und $C_7H_{13}N_{11}O_8$ (1)

(1) Jahresber. f. 1875, 708.

Fulmiguanurate sind, und zwar der erstere *Fulmitriguanurat*, der letztere *Fulmitetraguanurat*. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° lieferten sie Kohlensäure, *Guanidin* und dieselben flockigen braunen Körper wie die Fulminursäure. Mit conc. Schwefelsäure behandelt lieferten sie die beiden Nitroacetonitrile, Kohlensäure und Ammoniak. — *Quecksilberfulminatcyankalium* $C_2N_2O_2Hg + CNK$ wird in nadelförmigen Krystallen erhalten, wenn man das Fulminat in eine erwärmte conc. Cyankaliumlösung einträgt, die grünlichgelbe Lösung filtrirt und erkalten läßt. Es löst sich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei einer gewissen Concentration unter knisterndem Geräusch und Abscheidung einer grauen harten Substanz. Aus der mit verdünnter Säure bis zur Zersetzung des Cyankaliums versetzten Lösung scheidet sich chemisch reines Quecksilberfulminat ab. — *Quecksilberfulminatthiocyankalium* $C_2N_2O_2Hg + CNSK$ bildet in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die durch heißes Wasser zersetzt werden. — Das *Ammoniumsalz* $C_2N_2O_2Hg + CNSNH_4$ bildet Blättchen.

H. Beckurts und R. Otto (1) stellten aus *α-Monochlorpropionamid* *α-Monochlorpropionitril* dar. Ersteres, aus dem entsprechenden Aether durch *freiwilliges* Verdunsten der ammoniakalischen Lösung erhalten, bildet glänzende, weiße Schüppchen, die bei 80° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol und Petroleumäther lösen. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid geht es leicht in das α-Monochlorpropionitril über, welches nach der Rectification über Potasche eine farblose, zu Thränen reizende und bei 121 bis 122° unter geringer Abspaltung von Salzsäure siedende Flüssigkeit ist. Durch conc. Ammoniak wird es leicht in das *Amid*, durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure enthaltenden Weingeist in *α-Chlorpropionsäureäther* übergeführt.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1592.

Beim Kochen mit Kalkmilch lieferte das Nitril *Gährungsmilchsäure.*

Cyanamide und Verwandtes.

E. Drechsel (1), Seine früheren Angaben zum Theil berichtigend (2), führt an, dafs *Cyanamid* beim Erwärmen bis zum eben eintretenden Knistern unter lebhafter Reaction und Ammoniakentwickelung in *Melamin* und *Dicyandiamid* zerfällt. Ein Theil Cyanamid sublimirt dabei unverändert. — Dicyandiamid giebt beim Schmelzen Ammoniak, Melamin und eine geringe Menge eines amorphen Körpers, beim raschen Erhitzen Cyanamid und Melamin. Dieses letztere läfst sich bei gelindem Erwärmen und vorzüglich im Wasserstoffstrom sublimiren. — *Schwefelsaures Melamin* kann mit 2 und mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiren. — Melamin läfst sich aus heifsem Glycerin sehr gut umkrystallisiren.

G. Gerlich (3) fand, dafs 1 Mol. *Natriumcyanamid* und 1 Mol. *Benzoylchlorid* unter Bildung von *Monobenzoylammelin*, $C_{10}H_9N_5O_2$, Kohlensäure, *Benzonitril*, Chlornatrium und von geringen Mengen eines in Aether und Alkohol leicht löslichen, in mikroskopischen Nadeln krystallisirenden Körpers auf einander einwirken. Die Reaction mufs durch 12stündiges Erwärmen auf 100° vollendet werden. Monobenzoylammelin ist eine gelbe Masse, die sich in Alkohol, Benzol, Natronlauge und Essigsäure leicht, in Aether schwer, in Wasser nicht löst. Aus seinen Lösungen in Salpetersäure oder Schwefelsäure wird dieses Ammelin durch Wasser ausgeschieden. Ueber Schwefelsäure schwindet es zu einem harzartigen braunen Körper zusammen. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zerfällt es in Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure. — *Benzoylcyanamid*, *Tribenzoylmelamin*,

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 330. — (2) Jahresber. f. 1875, 709. — (3) J. pr. Chem. [2] **13**, 270.

Cyanamid, Benzonitril und Kohlensäure bilden sich, wenn ätherische Lösungen von Benzoylchlorid auf in Aether suspendirtes Natriumcyanamid einwirken. Anfangs mufs abgekühlt werden; dann wird die Reactionsmasse entweder mehrere Tage auf dem Wasserbad digerirt, oder besser mehrere Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt und die ätherische Flüssigkeit endlich von einer gelben, chlornatriumhaltigen Masse abfiltrirt. Aus der Flüssigkeit setzten sich nach achtstündigem Erwärmen auf 150° im geschlossenen Rohr und darauffolgender starker Abkühlung kleine gelbe runde Krystallaggregate von *Benzoylcyanamid* und eine weifse amorphe Substanz ab. Wurde die ätherische Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, so entstand ein Niederschlag von der Zusammensetzung $C_5H_8N_3OCl_2$. — Die in Aether unlösliche gelbe Masse enthielt Chlornatrium und *Tribenzoylmelamin* $(CNNHC_6H_5CO)_n$. Letzteres bildet ein gelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Phenol und in Schwefelsäure lösliches Pulver, welches bei 275° unter Zersetzung schmilzt. Durch Erhitzen mit Wasser wird es in Ammoniak und Benzoësäure unter Wasseraufnahme zersetzt. Im Wasserstoffstrom destillirt zerfällt die Verbindung in Kohlensäure, Blausäure, Benzonitril, *Dibenzoyldicyanamid* (Schmelzpunkt 112°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und in Wasser) und *Pseudotriphenylmelamin*. Dieses, welches mit dem von Hofmann entdeckten Triphenylmelamin (1) isomer ist, schmilzt noch nicht bei 360°. Es bildet glänzende gelbe Prismen, die am besten durch Lösen in Phenol und Versetzen dieser Lösung mit Alkohol rein erhalten werden. — Wird die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcyanamid, welches in Aether suspendirt ist, unterbrochen, sobald die Lösung sich gelblich färbt, so scheidet sich aus derselben auf Zusatz von Natriumäthylat *Benzoylcyanamidnatrium* aus, welches bei der Destillation in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt. — *Benzoylchlorid und Cyanamid* wirken unter Bildung von Benzonitril und einer

(1) Jahresber. f. 1870, 790.

weifsen, in Wasser, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure leicht löslichen Verbindung auf einander ein. Letztere ist wahrscheinlich *Monobenzoylmelamin*. — Gerlich beobachtete aufserdem beim Behandeln von Thioharnstoff mit Quecksilberoxyd die Bildung eines *Quecksilberthioharnstoffs*.

J. Jäger (1) behandelte zur Darstellung von *schwefelsaurem Melamin* nach Liebig's Vorschrift *Melam* mit concentrirter Schwefelsäure und erhielt 17 Proc. von dem Gewicht des angewandten Melams als Melamin. Neben Melamin scheint auch Ammelin zu entstehen; wirkt Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Melam, so bildet sich Gerhardt's *Ammelid*. Hierdurch erklären sich auch Gabriel's Angaben (2). — *Melamin* giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 150° fast die theoretische Ausbeute an Ammelid. — Aus *salpetersaurem Ammelin* konnte Jäger eben so wenig wie Gabriel das Liebig'sche Ammelid erhalten.

Nach A. Claus und Lindhorst (3) bildet sich neben *Melam rhodanwasserstoffsaures Melamin*, wenn man *Rhodanammonium* rasch bis auf 250° erhitzt und diese Temperatur bis zum Festwerden der Masse einhält. Es ist in heifsem Wasser und in Alkohol löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es. Es krystallisirt in Prismen.

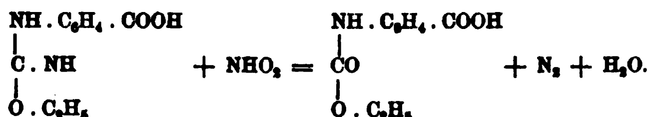
Urethane.

E. Groenvik (4) liefs *Chlorkohlensäureäther* auf *Meta-* und *Orthoamidophenol* einwirken. Im ersten Fall erhielt Er *Metaoxyphenylurethan* $CO\begin{cases}NH.C_6H_4.OH\\OC_2H_5\end{cases}$. Die Componenten wirken in ätherischer Lösung unter lebhafter Reaction und Erwärmung auf einander ein. Durch Erhitzen auf dem Wasserbad wird die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1554. — (2) Jahresber. f. 1875, 712. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1915. — (4) Bull. soc. chim. [2] 25, 177.

Umsetzung beendet. Das Urethan krystallisirt in triklinen Prismen, die bei 85° schmelzen und sich bei 200° in Alkohol und *Oxycarbanil* spalten : $CO^{NHC_6H_4OH}_{OC_2H_5} = C_2H_5OH + CO{=}N.C_6H_4.OH$. Metaoxyphenylurethan ist in Salzsäure und in heifsem Wasser wenig, in kaltem fast nicht löslich; in Alkalien löst es sich leicht; aus diesen Lösungen wird es auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden. Mit Barythydrat oder mit Alkalien gekocht zerfällt das Urethan in *Amidophenol*, Alkohol und Kohlensäure. — *Oxycarbanil* siedet über 360°; aus Wasser krystallisirt es in schwach roth gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 136 bis 138°. Es löst sich leichter in Alkohol als in Aether; in alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht, die Lösung in Kalihydrat schwärzt sich beim Kochen. Ammoniak und Salzsäure greifen den Körper nicht an. Das *Silbersalz* $CON.C_6H_4OAg$ ist ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 160° zerfällt Oxycarbanil unter Bildung von Amidophenol; gasförmiges und alkoholisches Ammoniak greifen Oxycarbanil nicht an. — *Orthooxyphenylurethan* bildet, aus Aether-Alkohol krystallisirt, klinorhombische Krystalle, die bei 120° schmelzen. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich leicht; diese Lösungen verhalten sich wie die der Metaverbindung. Bei trockener Destillation zersetzt sich die Verbindung unter Abscheidung von Kohle.

P. Griefs (1) fand, dafs die *Oxäthylcarbimidamidobenzoësäure* (2), in verdünnter Salzsäure gelöst, *durch salpetrige Säure* unter lebhafter Stickgasentwicklung in *Oxäthylcarboxamidobenzoësäure* übergeführt wird, welche sich nach einiger Zeit in zarten, glänzendweifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 189° abscheidet :



(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 796. — (2) Jahresber. f. 1875, 728.

Die neue Säure ist in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Aether in fast allen Verhältnissen löslich. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_{10}NO_4)_2Ba, 2H_2O$ erhält man in undeutlichen weißen Blättchen oder Warzen durch Sättigen einer heißen wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Das *Silbersalz* $C_{10}H_{10}NO_4Ag$ scheidet sich als weißer, aus warzigen Krystallen bestehender Niederschlag ab, wenn eine ammoniakalische Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wird. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt die neue Säure, dem Urethan analog, in *Amidobenzoësäure*, Alkohol und Kohlensäure. Sie läßt sich auch durch gelindes Erhitzen von *Metamidobenzoësäure und Chlorkohlensäureäther* synthetisch darstellen. Es tritt hierbei sofort eine heftige Reaction ein; durch Ausziehen der entstandenen weißen Masse mit lauwarmem Wasser wird die salzsaure Amidobenzoësäure von der neuen Säure getrennt.

Harnstoffe und Verwandtes.

A. Kretschmar (1) hat Seine Versuche über Einwirkung von *Säurechloriden* auf *Amide* (2) ausführlicher veröffentlicht. Neu ist das folgende. Durch Einwirkung von *Chloracetyl* auf *Benzoyläthylharnstoff* [Lößner (3)] entsteht *Benzoylharnstoff*. Aehnlich scheint die Reaction zwischen *Benzoyläthylharnstoff* und *Benzoylchlorid* zu verlaufen.

Nach W. Weith (4) wirken *Carbodiphenylimid* und *Diphenylthioharnstoff* schon bei 100°, intensiver bei 150° auf einander ein, unter Bildung von *α-Triphenylguanidin* und *Phenylsenföl*. Schneller noch vollendet sich die Reaction, wenn eine Benzollösung von *Carbodiphenylimid* (1 Mol.) mit Diphenylthioharnstoff (1 Mol.) und Chlorwasserstoff (1 Mol.) oder in Alkohol

(1) Chem. Centr. 1876, 233. — (2) Jahresber. f. 1875, 713. — (3) J. pr. Chem. [2] **10**, 135. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 810.

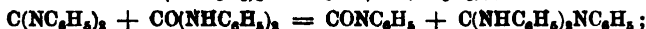
gelöstem Jodwasserstoff (2 Mol.) versetzt und die Mischung nur wenige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wird. Bei Anwendung von Chlorwasserstoff betrug die Ausbeute an Senföl 70 Proc., an α-Triphenylguanidin 63 Proc. der theoretischen; bei Anwendung von Jodwasserstoff war sie noch günstiger (85 Proc. und 66 Proc.). Als Nebenproducte hatten sich Spuren von Anilin und nicht unbedeutende Quantitäten von Diphenylharnstoff gebildet. Diese Thatsachen bestätigen die von Hofmann gegebene Erklärung der Einwirkung von Jod auf Diphenylthioharnstoff (1). Weith fand, daſs auch bei dieser Reaction *Diphenylharnstoff* sich bildet, offenbar durch die Einwirkung von Wasser auf Carbodiphenylimid. — Wird eine Mischung von gleichen Molekülen *Diparatolylthioharnstoff, Chlorwasserstoff und Carbodiphenylimid* mit Alkohol etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, so bilden sich, neben geringen Mengen *Phenylsenföls, Paratolylsenföl* und das Chlorhydrat eines *Tolylphenylguanidins*. — Werden Carbodiphenylimid und Diphenylharnstoff mit einander erhitzt, so beginnt die Einwirkung schon unter 150; bei höherer Temperatur destillirt *Phenylcyanat* über und der Destillationsrückstand enthält *α-Triphenylguanidin*. Wendet man an Stelle von Carbodiphenylimid dessen Chlorhydrat an, so beginnt die Reaction schon bei 140° und ist nach einstündigem Erhitzen vollendet. Das so erhaltene Phenylcyanat verbindet sich mit Ammoniak zu *Monophenylharnstoff*, dessen *Schmelzpunkt* bei 144 bis 145° liegt. Denselben Schmelzpunkt besitzt aus Kaliumcyanat und salzsaurem Anilin dargestellter Monophenylharnstoff (2). — Das *salz. Carbodiphenylimid* erhielt Weith durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine nicht zu concentrirte Benzollösung des Carbodiphenylimids, bis sich der zuerst entstehende weiſse krystallinische Niederschlag wieder auflöst. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat in stark glänzenden Nadeln. — Den Schmelzpunkt des *salzsauren α-Triphenylguanidins*, welches vor dem Schmelzen in feinen weiſsen

(1) Jahresber. f. 1869, 631. — (2) Vgl. S. 752.

Nadeln sublimirt, fand W e i t h bei 241 bis 242°. — Durch vier- bis fünfstündiges Erhitzen von *Phosphortrichlorür* mit *Diphenylharnstoff* entstehen Phenylcyanat, Spuren von Benzonitril und Triphenylguanidinchlorhydrat. Nach W e i t h geht diese Reaction in zwei Phasen vor sich :

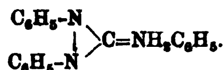


$$CO(NHC_6H_5)_2 = H_2O + C(NC_6H_5)_2 ;$$



$$C(NC_6H_5)_2 + CO(NHC_6H_5)_2 = CONC_6H_5 + C(NHC_6H_5)_2NC_6H_5 ;$$

das Phosphorchlorür wirkt also auf Diphenylharnstoff ähnlich ein, wie Jod auf Diphenylthioharnstoff. — W e i t h giebt dem *α-Triphenylguanidin* die Formel :



Nach N. H o d g e s (1) lassen sich die *Kalium- und Natriumsalze des Hydroxylharnstoffs* nicht in reinem Zustand erhalten. Die Niederschläge, welche entstehen, wenn alkoholische Lösungen des Harnstoffs mit den Lösungen der Alkoholate versetzt werden, sind farblos, manchmal krystallinisch ; sie ziehen begierig Wasser an ; ein durch einen Luftstrom getrocknetes *Kaliumsalz* schien die Formel $N_2CH_3KO_2 + N_2CH_4O_2$ zu besitzen. — Ein *Bleisalz* $(C_2H_3O_2)_2Pb + (N_2CH_3O_2)_2Pb + N_2CH_4O_2$ wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Hydroxylharnstoffnatrium mit einer Lösung von Bleiacetat versetzt, bis der Anfangs entstehende Niederschlag sich wieder löst ; aus der klaren Lösung scheiden sich bald farblose kleine Krystalle von obiger Zusammensetzung aus. — Hydroxylharnstoffkalium, in Wasser gelöst, giebt mit Kupferacetat einen schleimigen, nach dem Trocknen glänzend olivengrünen Niederschlag, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $4\,N_2CH_2O_2Cu + C_2H_4O_2$ entspricht ; jedoch scheint auch Essigsäure in die Verbindung einzutreten.

J. G u a r e s c h i (2) theilt, Seine früheren Angaben berichtigend (3), mit, dafs das von Ihm dargestellte *Urimidobernstein-*

(1) Ann. Chem. 182, 214. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 370 ; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1435. — (3) Jahresber. f. 1875, 742.

säureamid identisch ist mit Grimaux' *Malyluramid* (1). Er giebt diesem Körper die Formel

$$NH\begin{array}{l} CO\,.\,NH \\ \quad\;\; | \\ CO\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH_2 \end{array}.$$

Nach Grimaux' Angaben schmilzt die Substanz, die ein grofses Krystallisationsvermögen besitzt, bei 230 bis 235° unter Zersetzung; in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether ist sie unlöslich. Durch Erwärmen mit Säuren wird sie in *Urimidobernsteinsäure (Malylureïdsäure)* übergeführt, der Guareschi die Formel

$$NH\begin{array}{l} CO\,.\,NH \\ \quad\;\; | \\ CO\,.\,CH\,.\,CH_2\,.\,COOH \end{array},$$

Grimaux dagegen die folgende :

$$\begin{array}{l} CO\,.\,CH_2\,.\,CH\,.\,CO_2H \\ | \qquad\qquad\;\; | \\ NH\,.\,CO\,.\,NH \end{array}$$

zuschreibt. Die Lösung des *Ammoniaksalzes* dieser Säure giebt mit Eisenchlorid und wenig Ammoniak einen braunen, in Essigsäure schwer löslichen Niederschlag. Das *Silbersalz* bleibt bei 110 bis 120° noch unverändert; das *Barytsalz* $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + 4\,H_2O$ verliert sein Wasser bei 100 bis 120°; Grimaux gab dem bei 100° getrockneten Salz die Formel $(C_5H_5N_2O_4)_2Ba + H_2O$. Nach Letzterem geht die Säure beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in einen krystallinischen Nitrokörper über, den Alkalien gelb färben und der beim Erhitzen auf 188° sich mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. Malylureïdsäure entsteht auch, wenn 2 Thl. *Asparaginsäure* und 1 Thl. Harnstoff 8 Stunden hindurch auf 125 bis 130° erhitzt werden.

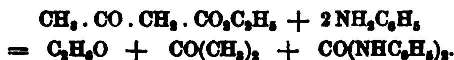
A. Fleischer (2) stellte durch Erhitzen von Harnstoff (1 Mol.) mit Anilin (1 Mol.) in geschlossenen Röhren *Monophenylharnstoff* (3) dar, der bei 141 bis 143° schmilzt.

E. Paternò und P. Spica (4) berichten über einige *Derivate des Harnstoffs und des Sulfoharnstoffs*. *Monobenzylharnstoff* (5) wird zweckmäfsig durch Wechselwirkung zwischen

(1) Jahresber. f. 1875, 716. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 995. — (3) Vgl. S. 750. — (4) Gazz. chim. ital. 1875, 388; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 81 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1871, 732.

gleichen Molekülen cyans. Kalium und Monobenzylaminchlorhydrat bereitet. — *Isodibenzylharnstoff* $\left(CO\begin{smallmatrix}\diagup N(C_7H_7)_2 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\right)$ wird in ähnlicher Weise aus Dibenzylamin und cyans. Kalium erhalten. Er bildet grofse harte, bei 124 bis 125° schmelzende Prismen, welche sich kaum in kaltem, beträchtlich in heifsem Wasser sowie in Alkohol lösen. — *Monobenzylsulfoharnstoff* $\left(CS\begin{smallmatrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown NH(C_7H_7)\end{smallmatrix}\right)$ entsteht analog der betreffenden Sauerstoffverbindung mittelst sulfocyans. Kalium und stellt in Wasser wie in Alkohol lösliche, bei 101° schmelzende Krystalle dar. — *Isodibenzylsulfoharnstoff* löst sich ziemlich in Wasser, reichlich in Alkohol sowie Aether. Er schmilzt bei 156 bis 157°, während der isomere Dibenzylsulfoharnstoff [Strakosch (1)] bei 114° schmilzt.

Nach A. Oppenheim und H. Precht (2) wirken *Acetessigsäure und Anilin* schon bei kurzem Erhitzen unter Bildung von Alkohol, Aceton und *Diphenylharnstoff* auf einander ein, welch' letzterer durch Destillation von dem überschüssigen Anilin getrennt wird. Der Vorgang findet nach folgender Gleichung statt :



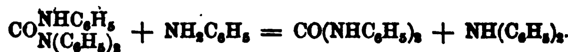
$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 + 2\,NH_2C_6H_5$$
$$= C_2H_6O + CO(CH_3)_2 + CO(NHC_6H_5)_2.$$

Nach W. Weith (3) giebt folgendes Verfahren eine quantitative Ausbeute an *Diphenylharnstoff*. Scharf getrockneter *Monophenylharnstoff* (aus 1 Mol. Anilin, 1 Mol. Salzsäure, 1 Mol. Kaliumcyanat) wird mit *Anilin* (1 Mol.) auf 180 bis 190° erhitzt, so lange noch Ammoniak entweicht. Die strahlig-krystallinische Reactionsmasse wird anfangs mit sehr verdünnter Salzsäure, sodann mit heifsem Wasser und schliefslich mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Der Rückstand liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol reinen Diphenylharnstoff. Die Ausbeute beträgt 96 Proc. der theoretischen. — *Monoparatolylharnstoff*

(1) Jahresber. f. 1872, 651. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1098. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 320.

mit Paratoluidin auf 150 bis 170° erhitzt geht in *Ditolylharnstoff* über. Die Ausbeute beträgt 97 Proc. der Theorie. Ditolylharnstoff krystallisirt in farblosen, benzoësäureähnlichen Nadeln vom Schmelzpunkt 255°. Mit Paratoluidin und Phosphorchlorür erwärmt liefert er *Tritolylguanidin*.

Löst man, nach W. Michler (1), *Diphenylamin* in Chloroform und leitet *Chlorkohlenoxyd* in langsamem Strom bis zur Sättigung ein, so scheidet sich salzs. Diphenylamin und, beim Verdunsten des Filtrats von demselben, *Diphenylharnstoffchlorid* oder *Diphenylcarbaminsäurechlorid* $CO^{Cl}_{N(C_6H_5)_2}$ als bläulich gefärbtes Salz aus, welches aus Alkohol in weifsen Blättchen krystallisirt. Mit alkoholischem Kalihydrat zerlegt sich das Harnstoffchlorid in Chlorkalium, Diphenylamin und Kaliumcarbonat. Durch Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak auf nicht über 100° im geschlossenen Rohr entsteht aus ihm *unsymmetrischer Diphenylharnstoff* $CO^{NH_2}_{N(C_6H_5)_2}$. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in langen Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Mit festem Kalihydrat destillirt wird er glatt in Diphenylamin, Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Auch Ammoniak wirkt bei 150° unter Bildung von Diphenylamin zersetzend auf ihn ein. Mit Schwefelsäure erwärmt giebt er eine blaue Lösung. — Wird das in Chloroform gelöste Chlorid mit 2 Mol. Anilin eine halbe Stunde hindurch auf 130° erhitzt, so entsteht neben Anilinchlorhydrat *Triphenylharnstoff* $CO^{NHC_6H_5}_{N(C_6H_5)_2}$. Der in weifsen Nadeln krystallisirende Körper schmilzt bei 136°, giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv blaue Lösung und zersetzt sich, mit festem Kalihydrat destillirt, in Anilin, Diphenylamin und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 150° entstehen daraus Diphenylamin und Carbanilid:



$$CO^{NHC_6H_5}_{N(C_6H_5)_2} + NH_2C_6H_5 = CO(NHC_6H_5)_2 + NH(C_6H_5)_2.$$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 396.

Aus *Aethylanilin* und *Chlorkohlenoxyd* entstand *Aethylphenylharnstoffchlorid* $CO{}^{Cl}_{N.C_6H_5.C_2H_5}$, welches kleine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt circa 52° bildet. — Zur Darstellung des *Tetraphenylharnstoffs* aus Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin werden (1) mehr als 2 Mol. Diphenylamin mit 1 Mol. des Chlorids mehrere Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 200 bis 220° erhitzt. Aus dem mit Chloroform versetzten Reactionsproduct wird durch trockene Salzsäure das Diphenylamin gefällt. Beim Verdunsten des Filtrats bleibt der Tetraphenylharnstoff mit einem rothen Farbstoff behaftet zurück, von dem er durch Waschen mit Alkohol getrennt wird. Er ist leicht löslich in kochendem Alkohol und schmilzt bei 183°. Salzsäure spaltet ihn bei 250° in Diphenylamin und Kohlensäure. — *Diphenyldiäthylharnstoff* $CO{}^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_6H_5)_2}$, durch allmähliches Eintragen von überschüssigem Diäthylamin in eine gekühlte Chloroformlösung des Diphenylharnstoffchlorids erhalten, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Alkohol, nicht in Wasser und bildet kleine blätterige, bei 54° schmelzende Krystalle. Mit Kalihydrat destillirt zerfällt er in Diphenylamin, Diäthylamin und Kohlensäure. — Ein isomerer *Diäthyldiphenylharnstoff* $CO\left(N{}^{C_2H_5}_{C_6H_5}\right)_2$ wird aus Aethylphenylharnstoffchlorid (siehe oben) und Aethylanilin erhalten. Er schmilzt bei 79°, ist in Wasser unlöslich aber löslich in heifsem Alkohol. — *Triphenyläthylharnstoff* $CO{}^{N(C_6H_5)_2}_{N{}^{C_6H_5}_{C_2H_5}}$ bildet kleine Nadeln. — Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zeigen die, die Gruppe $N(C_6H_5)_2$ enthaltenden Harnstoffe die für Diphenylamin charakteristische Blaufärbung. — In analoger Weise wie Anilin wirken auch Toluidine auf Diphenylharnstoffchlorid ein. *Diphenylparatolylharnstoff* $CO(NHC_7H_7)(N{}^{C_6H_5}_{C_6H_5})$ bildet weifse

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 710.

Nadeln, welche bei 130° schmelzen. Mit Toluidin über 130° erhitzt entstehen aus ihm *Ditolylharnstoff* $CO(NHC_7H_7)_2$ (Schmelzpunkt 256°) und Diphenylharnstoff. Ein aus *Chlorkohlenoxyd* und *Paratoluidin* dargestellter Harnstoff schmolz ebenfalls bei 256°. Durch Destillation mit Kalihydrat spaltet sich Diphenyltolylharnstoff in Diphenylamin, Toluidin und Kohlensäure. — Orthotoluidin wirkt ähnlich wie Paratoluidin auf Diphenylharnstoffchlorid ein.

Ch. Girard und E. Willm (1) erhielten auf dieselbe Weise wie W. Michler *Diphenylcarbaminsäurechlorid*. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach Ihnen bei 85°. Als Nebenproduct entstand *Tetraphenylharnstoff* vom Schmelzpunkt 178 bis 180°.

Nach A. Claus (2) zerfallen *Diphenylharnstoff* und *Diphenylthioharnstoff* beim Erhitzen mit *alkoholischem Ammoniak* in Harnstoff resp. Schwefelcyanammonium und Anilin. Analog zersetzt sich *Benzidinharnstoff*.

W. Michler (3) fand, dafs *Diphenylharnstoff* $CO{NH_2 \atop N(C_6H_5)_2}$ (4) sich beim Erhitzen in *Cyansäure* und *Diphenylamin*, *Triphenylharnstoff* in *Phenylcyanat* und Diphenylamin spaltet.

R. Maly (5) stellte durch Mischen der Lösungen von Metallsalzen mit Thioharnstofflösung folgende Verbindungen dar. *Thioharnstoffzinkchlorür* $2\,CSN_2H_4, ZnCl_2$ bildet grofse, farblose, glänzende, meist zu halbkugelförmigen Drusen vereinigte Prismen, welche sich ziemlich leicht in warmem Wasser lösen. Aus ihrer Lösung fällt Schwefelwasserstoff Schwefelzink. Mit Salpetersäure behandelt oxydirt sich die Verbindung stürmisch. — *Thioharnstoffzinnchlorür* hat die Formel $SnCl_2, 2\,CSN_2H_4$. — *Thioharnstoffquecksilberchlorid* $HgCl_2, 2\,CSN_2H_4$, besteht aus mikroskopischen Nadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind (6). Es

(1) Bull. soc. chim. [2] **25**, 248; Chem. Centr. 1876, 267; vgl. Jahresber. f. 1875, 715. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 693. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 715. Vgl. S. 809 diesen Bericht. — (4) Dieser Bericht S. 754. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 173. — (6) Vgl. S. 757.

ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich ($^1/_{10}$ procentige Thioharnstofflösungen geben noch einen beträchtlichen Niederschlag), unlöslich in Alkohol, Salzsäure und Kochsalzlösung. Sodalösung zersetzt es schon in der Kälte unter Bildung von Schwefelquecksilber. — *Thioharnstoffcadmiumsulfat* $CdSO_4$, $2\,CSN_2H_4$, krystallisirt in weifsen kurzen, oder farblosen längeren Prismen; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich. — *Thioharnstoffquecksilberjodid* CSN_2H_4, HgJ_2, bildet schwach gelb gefärbte Nadeln, die sich nicht in Wasser und in sauren Flüssigkeiten, aber leicht in Alkohol lösen. — *Thioharnstoff und Silberharnstoff* (Mulder) wirken unter Bildung von *Dicyanamid*, *Cyanamid* und *Harnstoff* auf einander ein. — *Thioharnstoff* und frisch gefälltes *oxals. Silber* (je 1 Mol.) in wässeriger Lösung auf circa 100° erwärmt, geben Schwefelsilber, Cyanamid und Oxalsäure. Dieselbe Reaction hat A. Claus studirt (1). Beim Kochen von Silberoxalat mit Thioharnstofflösung entsteht nach Diesem ein Gemenge von Silber, Schwefelsilber und *oxals. Silberthioharnstoff*, $6\,CN_2H_4S$, $C_2O_4Ag_2$. Letztere Verbindung krystallisirt aus heifsem Wasser in glasglänzenden Nadeln, die sich in kaltem Wasser sehr schwer lösen. Sie reagirt neutral; bei 60° zersetzt sie sich unter Silberabscheidung; Schwefelwasserstoff zerlegt sie in Oxalsäure, Silbersulfid und Thioharnstoff. Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie partiell zersetzt. Hierbei, sowie bei der Einwirkung von Silberoxalat auf Thioharnstoff tritt immer Kohlensäure auf. — Nach A. Claus vereinigen sich *Thioharnstoff und Quecksilberchlorid* nach zwei Verhältnissen. $4\,CSN_2H_4$, $HgCl_2$ bildet grofse, wohlausgebildete Krystalle, $2\,CSN_2H_4$, $HgCl_2$ ein kreideartiges Pulver. Diese beiden Verbindungen entstehen auch neben metallischem Quecksilber beim Erhitzen von Thioharnstofflösungen mit Calomel. — *Thioharnstoff* und *Trichloressigsäure* geben beim Erhitzen auf dem Wasserbad sowohl wie im geschlossenen Rohr wesentlich Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und vielleicht aufserdem Chloroform und flüchtige orga-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 227.

nische Schwefelverbindungen. In ähnlicher Weise erfolgt die Zersetzung in alkoholischer Lösung.

Nach W. Weith und A. Weber (1) wirkt *Schwefelwasserstoff* auf *Cyananilid*, welches in Benzol gelöst ist, unter Bildung von *Monophenylthioharnstoff* ein, der schon während des Einleitens auskrystallisirt.

Ph. de Clermont (2) empfiehlt, zur Darstellung von *Monophenylthioharnstoff* Anilinchlorhydrat mit Ammoniumthiocyanat (je 1 Mol.) auf dem Wasserbad einige Stunden zu erhitzen (3). Man verdampft hierauf zur Trockne und erhitzt die rückbleibende Masse abermals einige Stunden. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibt Monophenylthioharnstoff zurück. Derselbe zerfällt, mit Ammoniak auf 130 bis 140° erhitzt, in Rhodanammonium und Anilin; Salzsäure spaltet ihn, bei 120° im geschlossenen Rohr, in Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Anilin. Bis 180° im geschlossenen Rohr erwärmt zerfällt der Monophenylthioharnstoff in *Diphenylthioharnstoff*, Ammoniak, Anilin und andere Producte. Ph. de Clermont und E. Wehrlin (4) haben nach der soeben beschriebenen Methode sehr leicht *Paratolylthioharnsoff* $CSNH_2NHC_7H_7$ und *Naphtylthioharnstoff* $CSNH_2NHC_{10}H_7$ erhalten. Die erstere Verbindung bildet kleine, farblose, bei 188° schmelzende Blättchen, die einen bitteren, lange anhaftenden Geschmack haben und sich wenig in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, mehr in siedendem Alkohol lösen. Kalihydrat regenerirt aus derselben Paratoluidin. Naphtylthioharnstoff krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen; sein Schmelzpunkt liegt bei 198°. Er bräunt sich an der Luft; in siedender alkoholischer Lösung wird er durch Bleioxyd entschwefelt; er gleicht bezüglich der Löslichkeit dem Tolylthioharnstoff. Fügt man etwas *salpetrige Säure* zu einer Auflösung des Naphtylthioharnstoffs in Schwefelsäure,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 819. — (2) Compt. rend. **82**, 512; Bull. soc. chim. [2] **25**, 242; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1595. — (3) Jahresber. f. 1868, 672. — (4) Compt. rend. **83**, 347; Bull. soc. chim. [2] **26**, 125.

so bildet sich unter Entwicklung von Stickoxyden eine braune, flockige Substanz, welche starke Färbkraft besitzt.

Leitet man, nach P. Miquel (1), trockenes Ammoniak durch eine ätherische Lösung von *Sulfocyanacetyl*, so erhält man bei sehr gemäſsigter Einwirkung in geringer Quantität *Acetylthioharnstoff* (Nencki) (2); gewöhnlich scheidet sich eine Verbindung von *Acetamid* und *Thiocyansäure* als gelbes Oel ab, die durch fortgesetztes Einleiten von Ammoniak in Acetamid übergeht. Dieselbe hat einen faden, schwachen Geruch; sie löst sich in Wasser unter Zersetzung und ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Bei der Destillation zerfällt sie in Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Acetamid. Durch wässeriges Ammoniak wird die Verbindung in ihre Componenten gespalten. — *Sulfocyanbenzoyl* wird durch wässeriges Ammoniak fast augenblicklich in *Benzoylthioharnstoff* verwandelt, der in farblosen, bei 171° schmelzenden Prismen krystallisirt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dieser Harnstoff. Er schmeckt sehr bitter; in heiſsem Wasser sowie in Aether und Schwefelkohlenstoff löst er sich schwer, in Alkohol leicht. — Aehnlich wie Ammoniak wirken organische Amine auf Sulfocyanate. *Phenylamin* und *Sulfocyanacetyl* wirken sehr heftig aufeinander ein; man verdünnt sie für die Reaction zweckmäſsig mit der 2 bis 3-fachen Menge Aether. Der dabei entstehende *Phenylacetylthioharnstoff* ist geschmacklos, leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in Wasser löslich; er schmilzt bei 168 bis 169°. Durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkalien wird er zersetzt, durch letztere unter Bildung von Anilin. Die *Salze* dieses Thioharnstoffs krystallisiren, doch werden sie nur bei kurzer Einwirkung von Säuren erhalten; sonst entstehen Anilinsalze. — *Phenylbenzoylthioharnstoff* $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOC_6H_5\end{cases}$, krystallisirt in seideglänzenden biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 149°, die sich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser lösen. Salpetersäure zerstört

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 104, 252. — (2) Jahresber. f. 1873, 747.

beim Erhitzen diesen Harnstoff; wendet man dieselbe in grofsem Ueberschufs an und kühlt man nach der Lösung des Harnstoffs ab, so scheiden sich schwach gelbe Nadeln von *Nitrobenzoylphenylthioharnstoff* $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHCOC_6H_4NO_2\end{cases}$ ab. Dieselben schmelzen bei circa 230°, sind in Alkohol und Aether wenig löslich und verflüchtigen sich auf Platinblech erhitzt vollkommen. Phenylbenzoylthioharnstoff zerfällt bei fortgesetztem Kochen mit Säuren in *Benzanilid*, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — *Benzoylbenzylthioharnstoff* bildet kleine Prismen, die bei 145° schmelzen; er löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser; nach dem Schmelzen bildet er eine plastische Masse.

Wird, nach A. Fleischer (1), *Diphenylthioharnstoff* zu kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure gegeben, so findet eine energische Einwirkung statt. Wird die Lösung in Wasser gegossen, die sich ausscheidende Nitroverbindung mit Alkohol ausgekocht und der hierbei bleibende Rückstand aus concentrirter Salpetersäure umkrystallisirt, so erhält man gelbe Krystalle von *Tetranitroazoxybenzol* $C_{12}H_6(NO_2)_4N_2O$. *Diphenylharnstoff* wird von Salpetersäure nicht so energisch angegriffen. — Durch Chromsäure und Uebermangansäure werden aus Diphenylthioharnstoff wahrscheinlich *Phenylsenföl* und *Diphenylharnstoff*, dessen Schmelzp. bei 228° liegt, gebildet. — Durch Erwärmen von *Diphenylthioharnstoff* mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln sich schweflige Säure und Kohlenoxysulfid. Die mit Wasser verdünnte Reactionsmasse giebt beim Sättigen mit Kalihydrat reichliche Mengen von Anilin und, wenn sie mit Baryumcarbonat neutralisirt und die Flüssigkeit eingedampft wird, nur geringe Spuren eines Barytsalzes.

R. Schiff (2) hat nachgewiesen, dafs bei Einwirkung von *alkoholischem Kali* auf *Senföle* dieselben *Thiocarbaminsäureäther* entstehen, wie beim Erhitzen der Senföle mit absolutem Alkohol auf 110° (Hofmann).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 998. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1316 (Corresp.).

B. Proskauer und E. Sell (1) fanden, dafs *Brom auf Phenylsenföl* ganz anders einwirkt wie Chlor (2). Versetzt man mit dem dreifachen Volum Chloroform verdünntes Senföl mit einer gleichen Gewichtsmenge ebenfalls mit drei Volumen Chloroform verdünnten Broms, so scheidet sich nach einigen Stunden ein tieforange gefärbtes Product ab, welchem die Formel $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 \left(\begin{matrix} C_6H_5\text{-}N{=}C\text{-}SBr \\ \quad\quad\quad\quad >S \\ C_6H_5\text{-}N{=}C\text{-}SBr \end{matrix}\right)$ zukommt. Dasselbe ist in Chloroform schwer löslich und wird von Wasser, Alkohol und Eisessig schnell zersetzt. Proskauer und Sell geben für seine Entstehung die Gleichung :

$$3\,(C_6H_5NCS) + Br_2 = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5NC.$$

Isocyanphenyl konnte nur durch seinen Geruch nachgewiesen werden; aus den nach ihm riechenden Mutterlaugen entwickelten sich beim Abdunsten Ströme von Bromwasserstoff; in dem rückbleibenden Harz war neben anderen Producten *Tribromanilin* enthalten. — Durch Wasser wird der neue Körper erst bei 100° unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und Bildung der bromwasserstoffs. Salze von Anilin und von einer *Base* C_6H_5NO angegriffen. Aufserdem scheidet sich die freie Base C_6H_5NO als harzartiger Körper ab; dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol in langen weifsen Nadeln erhalten. Diese sind in heifsem Wasser nur wenig löslich; von concentrirter Salzsäure werden sie schwierig aufgenommen und werden aus dieser Lösung durch Alkalien gefällt; mit Platinchlorid bilden sie ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156°. Wird das ursprüngliche orangerothe Product mit Alkohol gekocht, so entwickeln sich Bromwasserstoff und Bromäthyl und nach dem Erkalten schiefsen schwefelgelbe Krystallnadeln an, welche die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3 \left(\begin{matrix} C_6H_5N{=}C\text{—}S \\ \quad\quad\quad >S\,| \\ C_6H_5N{=}C\text{—}S \end{matrix}\right)$ besitzen (in der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1262. — (2) Jahresber. f. 1873, 733; f. 1874, 813.

Mutterlauge findet sich die Base C_6H_5NO). Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heifsem Alkohol; sie schmelzen bei 152°. Sie entstehen auch durch Einwirkung von Eisessig auf den orangerothen Körper. Digerirt man sie längere Zeit mit Alkohol, so entwickeln sich Schwefelwasserstoff und schweflige Säure; werden sie mit concentrirter Salzsäure auf 200° erhitzt, so bilden sich Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Anilin. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie in alkoholischer Lösung *Mercaptan*, Anilin und ein Harz. Mit Kupferpulver erwärmt gehen die gelben Krystalle zum Theil in Senföl über; gleichzeitig entstehen Isocyanphenyl und Krystalle unbekannter Zusammensetzung. Bei der Digestion mit alkalischem Bleihydrat liefern sie Kohlensäure und *Diphenylharnstoff*; zugleich entsteht schweflige Säure. Es gelang nicht, den gelben Körper durch Erhitzen von *Phenylsenföl mit Schwefel*, oder von *Carbodiphenylimid mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff* darzustellen. — Durch Behandeln von *Phenylsenföl mit Schwefelwasserstoff* bei gewöhnlicher Temperatur entstehen *Thiocarbanilid* und Schwefelkohlenstoff.

J. Dünner (1) erhielt durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *Orthoamidophenol* (durch Zersetzen einer Lösung des Chlorhydrats mit der berechneten Menge Kalihydrat erhalten) *mit Schwefelkohlenstoff* im Wasserstoffstrom *Oxyphenylsenföl* $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right. + CS_2 = H_2S + C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\NCS\end{matrix}\right.$.
Das Kochen wurde fortgesetzt, bis Schwefelwasserstoff sich nicht mehr entwickelte; durch Umkrystallisiren der so und beim Verdunsten des Alkohols erhaltenen gelblichgrauen krystallinischen Krusten aus Alkohol und siedendem Wasser wurden bei 196° schmelzende, breite Nadeln erhalten, welche fast farblos waren. Die neue Substanz ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; über ihren Schmelzpunkt erhitzt verkohlt sie. Sie krystallisirt aus Ammoniak, in welchem sie sich leicht löst, unverändert; auf Zu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 465.

satz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung fallen weifse Flocken, die sich beim Kochen nicht schwärzen. Siedendes Anilin zersetzt Oxyphenylsenföl unter Bildung von Schwefelwasserstoff; Salzsäure zerlegt dasselbe bei 170° in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Amidophenol.

C. Bodewig (1) hat die Krystallformen des *kohlens.*, *schwefels.* und *milchs. Guanidins*, von ersterem auch die Circularpolarisation bestimmt. Das Carbonat krystallisirt in trapez. hemiëdrischen Formen des tetragonalen Systems; das Sulfat krystallisirt regulär, das Lactat rhombisch. Das Sulfat ist nicht circularpolarisirend.

M. Nencki (2) stellte durch Erhitzen von *butters. Guanidin* (durch Zersetzung des kohlens. Salzes mit normaler Buttersäure erhalten) *Propylenguanamin* $C_6H_{11}N_5$ dar. Nach etwa einstündigem Erhitzen auf 230° wird die schwach gelb gefärbte Schmelze mit heifsem Wasser ausgezogen und aus dem Filtrat durch concentrirte Natronlauge die neue Base als weifser krystallinischer Niederschlag abgeschieden. Zur weiteren Reinigung wird das salzs. Salz dargestellt (hierbei scheidet sich ein stickstoffreicherer Körper in amorphen Flocken ab), dieses aus Alkohol umkrystallisirt und mit Natronlauge zersetzt. Die freie Base erhält man durch nochmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in reinem Zustande. Sie krystallisirt in wasserfreien, rechtwinkeligen Tafeln, oder in kugeligen Krystallen, oder in Sphenoïden mit krummen Flächen. Sie löst sich in 53·7 Thl. Wasser bei 14·5°, in 7 Thl. Wasser bei 100°. Aus der wässerigen Lösung fällt Propylenguanamin auf Zusatz starker Natronlauge aus; durch Ammoniak wird es weder aus der sauren, noch aus der neutralen Lösung gefällt. In Alkohol und in Säuren löst es sich leicht; seine *Salze*, gut krystallisirend, sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Propylenguanamin sublimirt bei circa 210° und verflüchtigt sich gröfstentheils bei 230° ohne zu schmelzen, mit Hinterlassung eines geringen gelben

(1) Pogg. Ann. 157, 122, 125. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 228.

Rückstandes. Aus 50 g butters. Guanidin erhält man 4 bis 5 g dieser Base, deren Bildung nach der Gleichung erfolgt :



$$3\,(CN_3H_5, C_4H_8O_2) = CH_3CH_2CH{=}C_3N_5H_5 + 2\,C_4H_7O_2NH_4 + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Das verwitternde *salzs.* Salz, $C_6H_{11}N_5HCl$, $1^1/_2$ H_2O, krystallisirt in glänzenden rhombischen Säulen und Blättchen. Eine Doppelverbindung $C_6H_{11}N_5$, NO_3Ag erhält man beim Erwärmen der concentrirten wässerigen Lösung von Propylenguanamin mit überschüssigem salpeters. Silber. — *Isopropylenguanamin* $C_6H_{11}N_5$, der vorigen Base analog dargestellt, bildet spitze Rhomboëder, löst sich in 176·7 Thl. Wasser bei 18°, in 48·6 Thl. bei 100°. In Alkohol löst es sich leichter, jedoch weniger leicht als das normale Propylenguanamin (bei 17° in 18 Thl. 90 procentigen Alkohols). Aus seinen Lösungen wird Isopropylenguanamin durch Ammoniak gefällt. Aus 50 g kohlens. Guanidin erhält man 7 g dieser Base. Das *Nitrat* derselben, $C_6H_{11}N_5$, NO_3H, krystallisirt in kleinen, aus concentrischen Nadeln bestehenden Drusen; das *Argentonitrat* $C_6H_{11}N_5$, NO_3Ag, das in Wasser leichter löslich ist als das der normalen Base, krystallisirt beim Stehen seiner Lösungen über Schwefelsäure in prismatischen Krystallen. — M. Nencki (1) berichtet ferner über die Spaltungsproducte des *Acetoguanamins* (*Methylenguanamin*). Erhitzt man 1 Thl. dieser Base $1^1/_2$ Stunden hindurch am Rückflufskühler mit 2 Thl. Aetzkali (in 4 Thl. Wasser gelöst), so spaltet sich das Acetoguanamin in das *Guanid* $C_4N_4H_6O$ und Ammoniak nach folgender Gleichung :



$$C_4N_5H_7 + H_2O = C_4N_4H_6O + NH_3.$$

Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu der Kaliverbindung des neuen Körpers, aus welcher durch verdünnte Essigsäure das Guanid kreideweifs, krystallinisch ausgefällt wird. Rein erhält man die Base durch Zersetzen des salzs. Salzes mit essigs. Kali. 10 g Guanamin geben 8 g der neuen Verbindung. Diese ist in Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und Ammoniak so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen in Mineral-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 232.

säuren, mit denen sie leicht lösliche, krystallisirende *Salze* bildet. In caustischen Alkalien ist das Guanid leicht löslich; aus diesen Lösungen wird es mit Alkalihydrat verbunden durch Alkohol gefällt. Das *chlorwasserstoffs.* Salz $C_4N_4H_6O$, HCl bildet rhombische Nadeln; das *Kali*salz hat die Formel $(C_4N_4H_6O, KOH)_2$, $1^1/_2\,H_2O$, das *Natron*salz $C_4H_6N_4O$, NaOH, H_2O. Eine Auflösung von Guanid in Salpetersäure giebt mit salpeters. *Silber* einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4H_6N_4O$, $AgNO_3$. — 1 Thl. Acetoguanamin wird von 2 Thl. concentrirter Schwefelsäure unter Temperaturerhöhung gelöst. Erwärmt man dann auf dem Sandbad bis 150°, so findet eine lebhafte Reaction statt, wobei die Temperatur bis auf 180° steigt. Der nach dem Erkalten durch absoluten Alkohol ausgeschiedene voluminöse Niederschlag wird nach dem Trocknen in Wasser gelöst, die Schwefelsäure aus der Lösung entfernt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die so erhaltenen Nadeln bestehen aus *salzs.* Guanamid $C_4N_3H_5O_2$, HCl. Das *Guanamid*, welches nach der Gleichung:



$$C_4H_7N_5 + 2\,H_2O = C_4N_3H_5O_2 + 2\,NH_3$$

entsteht, ist in Wasser, Säuren und Alkalien sehr leicht löslich, wenig löslich in Alkohol. Aus einer heifsen alkoholischen Lösung krystallisirt es in kleinen rhombischen Nadeln. Die Ausbeute beträgt 20 Proc. der theoretischen. Durch Vermischen einer concentrirten wässerigen Lösung des salzs. Salzes mit alkoholischem Platinchlorid und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure erhält man gelbe, aus concentrischen Nadeln bestehende Drusen von der Zusammensetzung $(C_4N_3H_5O_2, HCl)_2PtCl_4 + 4\,H_2O$. — Durch 5 bis 6 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 wird Guanamid unter heftiger Reaction zu *Cyanursäure*, Kohlensäure und Wasser oxydirt:



$$C_4N_3H_5O_2 + 4\,O = C_3N_3H_3O_3 + CO_2 + H_2O.$$

Chlor wirkt auf concentrirte wässerige Lösungen von Guanamid unter Bildung von *Dichlorguanamidin*: $C_4N_3H_5O_2 + 4\,Cl + H_2O = C_4H_5N_3Cl_2O_3 + 2\,HCl$ ein. Dasselbe ist in kaltem Wasser

nicht, in heifsem schwer löslich und scheidet sich bei der Reaction als glänzend weifser krystallinischer Körper ab. In Natronlauge ist das Dichlorguanamidin löslich, Salzsäure scheidet es daraus zum gröfsten Theil unverändert ab. Durch längeres Kochen mit Wasser, schneller durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Natriumamalgam in wässeriger Lösung wird es in *Cyanursäure* und einen nach Chloroform riechenden Körper, vielleicht *Methylenchlorid*, zerlegt. Nascenter Wasserstoff regenerirt aus ihm etwas Guanamid. Es krystallisirt wasserfrei und zersetzt sich bei 140° vollständig. — Brom wirkt unter Bildung von *Tribromguanamidin* $C_4N_3H_4Br_3O_3$ auf erwärmte wässerige Guanamidlösungen ein. Dieses Bromid bildet mikroskopische Krystalle und löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether; mit ersterem gekocht zerfällt es rasch in Cyanursäure und *Bromoform*. — Wird durch *Acetoguanamin*, welches mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Acetoguanamin zu einem dünnen Brei angerührt ist, ein langsamer Chlorstrom geleitet, so bildet sich, nachdem die Flüssigkeit vorübergehend eine dickliche Consistenz angenommen hat, ein körniger Niederschlag von *Dichloracetoguanamin* $C_4H_5N_5Cl_2$. Dieses löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in Alkalien und wird aus letzteren, jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung, durch Salz- oder Essigsäure abgeschieden. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, wobei sich viel Chlor entwickelt, Schwefelsäure oder Salpetersäure geht es in ein *basisches Dichlorguanamin* über. Diese Modification, welche auch entsteht, wenn Chlor sehr lange auf Acetoguanamin einwirkt, ist in Mineralsäuren und concentrirten organischen Säuren leicht löslich; beim Eindampfen der Lösungen, auch der oxalsauren, scheidet sie sich unverändert aus. Sie wird aus sauren Lösungen durch Alkalien gefällt; durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure erhält man sie in rhombischen Nadeln. Das *Platin*salz hat die Zusammensetzung $(C_4H_5Cl_2N_5)_2PtCl_4(HCl)_2$, das *Argentonitrat*: $C_4H_5N_5Cl_2, NO_3Ag$. — Das Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Acetoguanamin entwickelt mit Bromwasserstoffsäure erwärmt Brom. — *Formoguanamin*, das gegen Säuren und Alkalien sehr beständig

ist, wird von Oxydationsmitteln entweder nicht angegriffen oder vollständig zerstört. Concentrirte Schwefelsäure greift es nur sehr schwer und unter völliger Zersetzung in Ammoniak und Kohlensäure an. Aehnlich wirken Chlor und Brom.

E. Bandrowski (1) hat *Butylenguanamin* $C_7H_{13}N_5$ und *Amylenguanamin* $C_8H_{15}N_5$ untersucht. Die Darstellung geschah analog der des Propylenguanamins (2). Die erstere Base, aus *isopropylenessigs. Guanidin* erhalten, krystallisirt in glänzend weißen rhombischen Nadeln, welche bei 100° sublimiren und bei 172 bis 173° schmelzen. Der Erstarrungspunkt liegt bei 127°. In kaltem Wasser ist diese Base ziemlich schwer, in heißem leichter, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt wasserfrei. Aus 50 g kohlens. Guanidin werden 4 bis 5 g der neuen Base erhalten, neben der ein amorpher, in Wasser vollkommen unlöslicher Körper entsteht, der durch Natronlauge und starke Mineralsäuren gelöst, durch organische Säuren (aus der alkalischen Lösung?) gefällt wird. Butylenguanamin ist eine sehr schwache Base; das *Acetat*, feine büschelförmig vereinigte Nadeln bildend, zersetzt sich schon an der Luft. Das *salzs. Salz* $C_7H_{13}N_5$, HCl scheidet sich aus stark concentrirten Lösungen in gut ausgebildeten glänzenden Nadeln aus, die äußerst leicht löslich in Wasser sind. Das *schwefels. Salz* $C_7H_{13}N_5$, SO_4H_2 krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen. Ein *Argentonitrat* $C_7H_{13}N_5$, $AgNO_3$, wurde erhalten durch Erwärmen und Filtriren einer wässerigen Lösung äquivalenter Mengen der Componenten; es krystallisirt in zarten, glitzernden, schwer löslichen Nadeln, welche sich am Licht bräunen. — Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf die Base wurde ein *Butylenguanamid* $C_7H_{11}N_3O_2$ erhalten, welches mit Salpetersäure oxydirt *Cyanursäure* liefert (wohl neben *Butylisonitril*). — *Amylenguanamin*, aus dem Guanidinsalz der normalen Capronsäure dargestellt, läßt sich nur aus dem *Chlorhydrat*, welches in flachen,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 240. — (2) Vgl. S. 763.

gut ausgebildeten Nadeln krystallisirt, rein erhalten. Es bildet glitzernde, mikroskopische, quadratische Pyramiden, welche bei 177 bis 178° schmelzen. Der Erstarrungspunkt liegt bei 144°. Die Krystalle sind wasserfrei, sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

M. Nencki (1) giebt für die Bildung von *Guanaminen aus den Guanidinsalzen einbasischer Fettsäuren* das allgemeine Schema :



$$(C_nH_{2n}O_2, CN_3H_5)_3 = C_{n+2}H_{2n+3}N_5 + 2(C_nH_{2n}O_2) + CO_2 + 4NH_3.$$

W. Weith (2) schlägt für die Guanamine und ihre Derivate nachstehende Formeln vor, die auch von M. Nencki (3) gebilligt werden :

Formoguanamin	$HC\begin{matrix}=N-C(NH)-\\-NH-C(NH)-\end{matrix}NH$;
Acetoguanamin	$CH_3C\begin{matrix}=N-C(NH)-\\-NH-C(NH)-\end{matrix}NH$;
Guanid	$CH_3C\begin{matrix}=N-C(NH)-\\-NH-C(O)-\end{matrix}NH$;
Guanamin	$CH_3C\begin{matrix}=N-C(O)-\\-NH-C(O)-\end{matrix}NH$;
Tribromguanamidin	$CBr_3C(OH)\begin{matrix}-NH-C(O)-\\-NH-C(O)-\end{matrix}NH.$

Auf eine Abhandlung von M. Nencki (4) : Ueber die *Constitution* der *Guanamine* und der *polymeren Cyanverbindungen*, mufs verwiesen werden.

Harnsäure und Verwandtes.

E. Mulder (5) veröffentlicht Seine (6) Untersuchungen über *Harnsäure* und verwandte Körper im Zusammenhang.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 244. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 458. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1013. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1008; siehe auch diesen Bericht S. 309. — (5) Arch. néerland. 1875, 10, 290. — (6) Jahresber. f. 1871, 743; f. 1873, 748, 753; f. 1874, 784; f. 1875, 726, 729.

J. Mallet (1) veröffentlicht eine historisch-kritische Abhandlung über die Constitutionsformeln des *Harnstoffs*, der *Harnsäure* und ihrer Derivate.

H. Hill (2) hat die *Harnsäureäther* untersucht, von denen bis jetzt nur der Di- und der Triäthyläther durch Drygin (3) dargestellt waren. Trockenes harns. Blei wurde zur Darstellung des Methyläthers (4) mit 1 Mol. Jodmethyl, welches mit dem doppelten Gewicht Aether verdünnt war, 12 bis 16 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt. Die so erhaltene *Methylharnsäure* $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ (+ $^1/_2$ H_2O) krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen dünnen Prismen, schmilzt erst über 360° unter vollständiger Zersetzung und ist in 250 Theilen siedenden Wassers löslich. In kaltem Wasser oder in siedendem Alkohol ist sie fast unlöslich; sie ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung röthet Lackmustinctur nur schwach. Die Methylharnsäure löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge und wird auf Zusatz von Säuren aus kalten concentrirten Lösungen als gelatinöser, aus heifsen oder verdünnten Lösungen als krystallinischer Niederschlag gefällt. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Aether, welcher die Murexidreaction giebt, scheinbar unverändert auf. — Aus alkalischen Lösungen scheiden sich auf Zusatz von Alkohol die *Salze*:


$K_2C_5H(CH_3)N_4O_3$, 3 H_2O resp. $Na_2C_5H(CH_3)N_4O_3$, 3 H_2O

aus. Die Salze $KC_5H_2(CH_3)N_4O_3,H_2O$, $Ca[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2,3H_2O$, $Ba[C_5H_2(CH_3)N_4O_3]_2,4H_2O$ werden durch Einwirkung der Säure auf die betreffenden Carbonate in der Siedehitze und Versetzen der so erhaltenen Lösungen mit Alkohol bereitet. Eine Lösung des *Monobaryum*salzes giebt mit Natriumsulfat das Salz $NaC_5H_2(CH_3)N_4O_3$, H_2O. Aus einer Lösung der Säure in heifsem Barytwasser krystallisirt beim Erkalten das Salz $BaC_5H(CH_3)N_4O_3$, $3^1/_2$ H_2O in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. — Wird *Methylharn-*

(1) Sill. Am. J. [3] 10, 185; 11, 291. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 370, 1090; Sill. Am. J. [3] 12, 428. — (3) Jahresber. f. 1864, 629. — (4) Die Bezeichnung „Aether" ist nicht gerechtfertigt; Harnsäure und Methylharnsäure sind beide zweibasische Säuren.

säure eine Zeit lang mit bei 0° gesättigter *Salzsäure* auf 170° erhitzt, so spaltet sie sich in *Glycocoll*, *Methylamin*, Ammoniak und Kohlensäure. — Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach der Methode von Claus und Emde (1) oxydirt, liefert Methylharnsäure *Methylallantoïn* und vielleicht *Methylallantoïnsäure*. Ersteres, $C_4H_5(CH_3)N_4O_3$, krystallisirt in klaren, monoklinen Prismen, ist leicht löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol; in Aether löst es sich nicht. Wird zu seiner heifsen concentrirten Lösung Silbernitrat und dann überschüssiges Ammoniak gesetzt, so fällt die Verbindung $AgC_4H_4(CH_3)N_4O_3$ in Form kurzer, in heifsem Wasser leicht löslicher Prismen nieder. — Wird Methylallantoïn nach Baeyer's Angaben (2) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhitzt, so erhält man *Methylhydantoïn*, dessen Eigenschaften mit den von Neubauer (3) angegebenen übereinstimmen. Bei fortgesetzter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Methylallantoïn scheint *Sarkosin* zu entstehen. — Bei *Oxydation* der Methylharnsäure mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4 wird eine Lösung erhalten, die bei Zusatz von Ammoniak sich tief-purpurn färbt, aus der jedoch krystallisirende Producte sich nicht darstellen lassen. Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure (hierbei wurde auch *Harnstoff* gebildet) gab dasselbe Resultat, wodurch die Abwesenheit von Alloxan unter den Oxydationsproducten bewiesen war. — Wird Methylharnsäure in eine möglichst geringe Quantität concentrirter Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Calciumcarbonat nach dem Verdünnen neutralisirt, die Kohlensäure der Flüssigkeit durch Stehenlassen im Vacuum entzogen, sodann dieselbe reichlich mit Alkohol verdünnt und filtrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat bei sorgfältigem Zusatz von Ammoniak ein dicker, halbgelatinöser Niederschlag von *methylalloxans. Calcium* ab, welches, bei 100° getrocknet, die Formel $C_4H(CH_3)N_2O_5Ca$ besitzt. Wird hingegen zuerst Ammoniak, dann Alkohol der

(1) Jahresber. f. 1874, 848. — (2) Jahresber. f. 1861, 465; f. 1864, 632. — (3) Jahresber f. 1866, 381.

Lösung zugesetzt, so scheidet sich ein flockiges Kalksalz von etwas höherem Calciumgehalt ab. Nach dem Trocknen ist das Kalksalz der Formel $C_4H(CH_3)N_2O_5Ca$ nur wenig löslich in kaltem Wasser und wird daraus durch Alkohol mit 20·46 Proc. Calcium gefällt. Mit einem Wasserdampfstrom behandelt liefert es ein methylaminhaltiges Destillat. — *Methylalloxan* ist in saurer Lösung sehr beständig. Erst bei längerem Kochen mit Salpetersäure verschwindet die rothe Farbe und die Lösung enthält *Methylparabansäure* (1). Diese wird am besten durch Erhitzen von *Methylharnsäure* mit 5 bis 6 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·30 dargestellt; man erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak sich nicht mehr färbt. Der Ueberschufs der Säure wird durch Erwärmen vertrieben; den mit etwas Wasser verdünnten Rückstand zieht man mit Aether aus, welcher dann beim Verdunsten einen bald in durchscheinenden Prismen krystallisirenden Rückstand hinterläfst. Die abgeprefsten Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die Ausbeute beträgt 10 bis 14 Proc. der theoretischen.

L. Medicus (2) untersuchte die Zersetzung der *Uroxansäure durch Wasser*. Beim Kochen damit entwich Kohlensäure; die eingeengte Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen sauren Syrup, der mit Baryumcarbonat neutralisirt und dann in Wasser gelöst wurde. Alkohol fällte daraus *Baryumglyoxalylharnstoff* $(C_3N_2H_3O_3)_2Ba$; die Lösung enthielt noch Harnstoff. Die Zersetzung wird durch die Gleichung :



$$C_5H_8N_4O_6 = CO_2 + CON_2H_4 + C_3H_4N_2O_3$$

ausgedrückt. Allantoïnsäure, welche Mulder unter den Zersetzungsproducten der Uroxansäure nachgewiesen hat (3), fand Medicus nicht. Auf theoretische Betrachtungen, diese Reaction betreffend, sei verwiesen. Der Glyoxalylharnstoff scheint mit dem aus *Oxonsäure* (4) entstehenden Product identisch zu sein.

(1) Dessaignes, Jahresber. f. 1855, 730; Strecker, Jahresber. f. 1861, 526. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1162. — (3) Jahresber. f. 1875, 726. — (4) Daselbst, 727.

Nach E. Grimaux (1) bildet sich *Allantoïn* bei 10-stündigem Erhitzen auf 100° von *Glyoxylsäure* (1 Thl.) und *Harnstoff* (2 Thl.) Die Masse wird mit dem 4-fachen Gewicht siedenden Alkohols ausgezogen und der Rückstand in der 12 bis 15-fachen Menge kochenden Wassers gelöst. Die beim Erkalten ausfallenden harten, glänzenden Krystalle von *Glyoxyldicarbamid* werden zur Reinigung in 25 Thl. Wasser von 100° gelöst; diese Lösung läſst man sehr langsam erkalten. Reactionen und Krystallformen des *Glyoxyldicarbamids* stimmen mit denen des *Allantoïns* überein. Die Formel des letzteren ist daher :



F. Salomon (2) hat die Identität des aus oxalurs. Silber mit Jodäthyl erhaltenen *Oxalursäureäthers* und des aus Harnstoff und Aethyloxalylchlorid dargestellten nachgewiesen [Grimaux (3), Henry (4)]. Mit salpeters. Silber zersetzt sich der Aether, welcher bei 177 bis 178° unter Zersetzung schmilzt, in das Disilbersalz der *Parabansäure*, mit Barythydrat in oxals. Baryum, Harnstoff und Alkohol, mit alkoholischem Ammoniak bei 120° in *Oxalan* und Alkohol, mit heiſsem Wasser und verdünnten Säuren in Oxalsäure, oxals. Harnstoff und andere Producte. — Um den Aether darzustellen erhitzt Er oxalurs. Silber mit einem kleinen Ueberschuſs von Brom- oder Jodäthyl in absolutem Alkohol $^1/_2$ bis 1 Stunde hindurch am Rückfluſskühler.

N. Menschutkin (5) veröffentlicht ausführlicher Seine Versuche über *Dimethylparabansäure* (6).

Derselbe (7) zeigt, daſs *dialurs. Ammoniak*, nach den Methoden von Liebig und Wöhler (8) und von

(1) Compt. rend. 83, 62; Bull. soc. chim. [2] 26, 482. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 374. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1874, 191. — (4) Jahresber. f. 1871, 748. — (5) N. Petersb. Acad. Bull. 21, 25; Mélanges phys. chim. 9, 309. — (6) Jahresber. f. 1875, 728. — (7) Ann. Chem. 182, 70; N. Petersb. Acad. Bull. 1876, 22, 519. — (8) Ann. Chem. Pharm. 26, 276.

Strecker (1) erhalten, die Zusammensetzung $C_7H_8(NH_4)_2N_4O_{10}$ besitzt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heifsem Wasser bei Gegenwart von kohlens. Ammoniak geht es in ein Salz $C_4H_3(NH_4)N_2O_4$ über, welches aus mikroskopischen Prismen besteht. Diese Zusammensetzung schrieben Liebig und Wöhler dem ersterwähnten, in Nadeln krystallisirenden Salze zu. In kochendem Wasser ist das zweite Salz schwer löslich, unter Verwandlung in das erste Salz. — Das *Kaliumsalz* $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ wird erhalten durch Wechselwirkung von essigs. Kalium und dialurs. Ammonium. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, die sich an der Luft schwach rosa färben. In kochendem Wasser ist es schwer löslich; bei andauerndem Erhitzen mit Wasser (circa 20 Stunden) zersetzt es sich vollständig. In schwacher Kalilauge ist das Salz löslich; aus dieser Lösung wird es durch Essigsäure ausgeschieden. Bis 125° erwärmt erleidet es keinen Gewichtsverlust. — Ein anderes Kaliumsalz von der Formel $C_4H_3KN_2O_4$ entsteht aus dem vorigen Salz durch Krystallisiren bei Gegenwart von kohlens. Kalium. Dasselbe Salz wird aus Alloxan, kohlens. Kalium und Blausäure (Strecker) erhalten. Durch kochendes Wasser wird es sogleich in das Salz $C_7H_8K_2N_4O_{10}$ verwandelt. Das *Natriumsalz* $C_7H_8Na_2N_4O_{10}$, $^1/_2$ H_2O krystallisirt in langen weifsen Nadeln. Es wird auch aus *Alloxantin* durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in dessen siedende Lösung und Neutralisation derselben durch Natriumcarbonat erhalten. — Setzt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung von *Alloxan* (5 g) Blausäure und dann tropfenweise Ammoniak und behandelt man den entstandenen Niederschlag (dialurs. Ammoniak und Oxaluramid) mit möglichst wenig kochendem Wasser, so fällt auf Zusatz von essigs. Natrium zu der filtrirten Lösung dialurs. Natrium aus. Letzteres Salz entsteht auch bei Einwirkung von kohlens. Natrium auf blausäurehaltige Alloxanlösung. Das Natriumsalz verliert $^1/_2$ Mol. Wasser bei 130°, es kann indessen bis 160° erwärmt werden, ohne sich sodann weiter zu

(1) Jahresber. f. 1859, 371.

verändern. Siedendes Wasser zersetzt es erst bei längerer Einwirkung. Das Salz $C_4H_8NaN_2O_4$ zu erhalten gelang nicht. — Dialurs. *Baryum* existirt nur von der Zusammensetzung $C_7H_8BaN_4O_{10}$; es wird aus den Lösungen des Kalium- oder Natriumsalzes durch Chlorbaryum als weifser krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag abgeschieden. — Das *Calciumsalz* gleicht dem Baryumsalz; das *Kupfersalz* ist ein röthlich-grauer Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Silbernitrat wird von dialurs. Salzen in der Kälte fast momentan reducirt. — Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf trockene dialursaure Salze war ein aschenfreies Product nicht zu erhalten. (Vgl. Tartronaminsäure, diesen Bericht S. 779).

Nach J. Murdoch und O. Doebner (1) wird lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes *Alloxantin* durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Oxalsäure und *hydurils. Ammoniak* verwandelt. Beim fractionirten Eindampfen der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Rohproductes scheidet sich zuerst Hydurilsäure, später Oxalsäure aus. Durch Erhitzen von Alloxantin in einem offenen Apparat auf 170° und Untersuchung der entweichenden Gase wurde nachgewiesen, dafs $^2/_3$ Volum derselben aus Kohlensäure, $^1/_3$ Vol. aus Kohlenoxyd bestehen. Die Ausbeute an Hydurilsäure entsprach der Theorie. Wird Alloxantin bei Luftzutritt auf 170° erhitzt, so treten an Stelle der Oxalsäure deren Spaltungsproducte, Kohlensäure und Kohlenoxyd, auf und die Hydurilsäure bleibt, vorzüglich bei längerem Erhitzen, als solche zurück. Mit Wasser auf 170° erhitzt geht das Alloxantin nicht in Hydurilsäure über, da diese bei ungefähr derselben Temperatur durch Wasser zersetzt wird. — Lufttrockenes, aus Wasser krystallisirtes *Alloxan* erleidet bei 170° dieselbe Zersetzung wie Alloxantin. Die Annahme, dafs Alloxan hierbei zuerst in Alloxantin, Parabansäure und Kohlensäure zerfällt, konnte durch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1102.

den Versuch nicht bestätigt werden. Die Umsetzung des Alloxans erfolgt nach dem Schema:

$$6\,C_4H_2N_2O_4 + 10\,H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 10\,CO_2 + 4\,CO + 8\,NH_3.$$

An der Luft auf 170° erhitzt giebt Alloxan keine Hydurilsäure, da das Krystallwasser schon unter dieser Temperatur sich verflüchtigt und aus wasserfreiem Alloxan keine Hydurilsäure erhalten werden kann. — Nach mehrstündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine siedende wässerige Lösung von Alloxantin gelang es, neben den sonstigen Reductionsproducten Hydurilsäure nachzuweisen.



Amide sonstiger Säuren.

H. Beckurts und R. Otto (1) erhielten gute Ausbeuten von *Monchloracetamid*, als Sie ammoniakalische Lösungen von Monochloressigsäureäther bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten liefsen (2).

E. Mulder (3) berichtet über β-Amido- und β-Guanidopropionsäure. *β-Amidopropionsäure* wird am besten erhalten, wenn man 1 Thl. β-Jodpropionsäure (4) mit 20 Thl. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Ammoniaks mehrere Wochen stehen läfst, dann die Lösung mit Bleiglätte eindampft, den Rückstand mit Wasser auszieht, diesen Auszug mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft. Der Rest der Flüssigkeit erstarrt unter dem Exsiccator; die abgeprefsten Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Alkohol fractionirt gefällt. Die so erhaltene β-Amidopropionsäure schmilzt gegen 180°, unter Zersetzung in Ammoniak und *Acrylsäure*; gröfsere Krystalle besitzen oft den Schmelzp. 190°. — *Salze. β-Guanidopropionsäure* $C_4H_7N_3O_2$, HCl + H_2O,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1591, Anmerk. — (2) Vgl. P. Meyer, Jahresber. f. 1875, 781. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1902. — (4) Vgl. S. 776.

ist eine hygroskopische, in Nadeln krystallisirende Verbindung, die bei 130 bis 140° ihr Krystallwasser verliert, über 140° sich zersetzt. Im Anschluß an obige Mittheilungen giebt Mulder zur *Darstellung von Glycerinsäure* und *β-Jodpropionsäure* folgende Vorschriften. 50 g Glycerin, 50 g Wasser, 50 g rothe rauchende Salpetersäure werden wie gewöhnlich in einer Röhre geschichtet; nach 3 bis 4 Tagen dampft man den Inhalt dreier solcher Röhren bis auf 270 g ein. Sodann werden der mit 1834 g Wasser verdünnten Masse 400 g Bleiweiß hinzugefügt, worauf man dieselbe nach 24 Stunden 2 Stunden hindurch auf 61 bis 65° erwärmt. Die decantirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten reines *glycerins. Blei* ab; die Mutterlaugen verwendet man zum Ausziehen des Rückstandes. 1 kg Glycerin liefert 0·5 kg glycerins. Blei. Zur Bereitung von β-Jodpropionsäure werden 100 g dieses Salzes in Wasser suspendirt, zu vier Antheilen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die gesammten Flüssigkeiten auf 100 g eingedampft. 150 g dieser Lösung versetzt man mit 203 g Jod und giebt allmählich 26 g in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor zu, wodurch man unter Entbindung von Jodwasserstoff eine nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei von β-Jodpropionsäure erstarrende Masse gewinnt.

Nach J. Guareschi (1) wirkt *Brom* (4·5 cbcm) auf in Wasser (12 bis 13 cbcm) vertheiltes *Asparagin* (12 g) mit großer Energie ein. Es bilden sich bei dieser Reaction Kohlensäure, Bromwasserstoff, Bromammonium, *Bromoform, Tribromacetamid, Dibromacetamid* und eine bei 105° bis 110° schmelzende Substanz, die gewöhnlich dem Tribromacetamid beigemengt ist. Wird die resultirende rothe Flüssigkeit mit Aether ausgezogen, dieser verdunstet und der über Schwefelsäure allmählich erstarrende Rückstand aus Wasser umkrystallisirt, so schießt zuerst Tribromacetamid an, während Dibromacetamid (Schmelzpunkt 156 bis 157°, Erstarrungspunkt circa 125°) aus den Mutterlaugen, welche durch Ammoniak neutralisirt werden,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 375; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1436.

sich abscheidet. — Tribromacetamid CBr_3CONH_2 krystallisirt in glänzend weifsen Lamellen, die bei 119·5 bis 121° schmelzen und bei 96° sich wieder bilden. Es ist in Alkohol, Aether und kaltem Wasser wenig löslich. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es in Bromoform, Kohlensäure und Ammoniak. *Jod* wirkt auf Asparagin, *Brom* auf *Asparaginsäure* nicht ein (1). — *Glycerin* sowohl als *Phenol* wirken beim Erhitzen auf Asparagin ein; die Producte sind nicht untersucht. Nascenter Wasserstoff bildet aus Asparagin geringe Mengen von *Bernsteinsäure.* — Ein Theil krystallisirten Asparagins löst sich bei :

	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Theilen Wassers :	105·26	55·86	28·32	17·45	11·11	3·58	1·89.

Ein Theil Asparaginsäure löst sich bei :

	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
in Theilen Wassers :	376·3	256·4	222·2	149·9	89·3	57·4	32·0	18·6.

Beim Erhitzen von Asparagin (32 g), welches mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft war, im Paraffinbad, 10 Stunden anfangs auf 120°, später auf 140° und schliefslich 24 Stunden auf 180 bis 200° im Kohlensäurestrom, wurde ein Rückstand gewonnen, welcher an heifses Wasser eine beim Erkalten sich ausscheidende weifse Substanz abgab. Wird dieselbe durch Ammoniak aufgenommen, so kann aus dieser Lösung ein weifses Silbersalz gefällt werden, welches in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist und bei 70 bis 80° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}Ag_2N_3O_{10}$ besitzt (*Diargentotriasparaginat*). Ein anderes Mal wurde ein *Diargentotetrasparaginat* $C_{16}H_{20}Ag_2N_4O_{12}$ erhalten. Die ammoniakalische Lösung des in Wasser unlöslichen Theils giebt mit Chlorbaryum und Silbersalzen Niederschläge; der Silberverbindung kommt die Formel $C_8H_7AgN_2O_5$ zu (2).

N. Menschutkin (3) hat einige Derivate des Succinimids untersucht. *Aethylsuccinimid* $C_4H_4O_2(C_2H_5)N$, bildet sich

(1) Jahresber. f. 1871, 838. — (2) Vgl. Pasteur, Jahresber. f. 1851, 390; Schaal, Jahresber. f. 1871, 789. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1025 (Corresp.); Ann. Chem. 182, 90; N. Petersb. Acad. Bull. 22, 145.

leicht bei der *Destillation* des *sauren bernsteins. Aethylamins* oder einfacher der Lösungen dieser Bestandtheile in dem angeführten Verhältnifs. Aethylsuccinimid siedet bei 234° und schmilzt bei 26°; seine Dampfdichte entspricht obiger Formel. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; durch Erwärmen mit Barytwasser geht es in *äthylsuccinamins. Baryum* über; Aetzkali zerlegt es in Bernsteinsäure und Aethylamin. — *Methylsuccinimid* $C_4H_4O_2(CH_3)N$ siedet bei 234° und schmilzt bei 66·5°; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, aus letzterem krystallisirt es in breiten Lamellen. — Beim Zusammenbringen heifser concentrirter Lösungen von *Mercursuccinimid und Cyanquecksilber* entsteht die Verbindung $(C_4H_4O_2N)_2Hg \cdot Hg(CN)_2$, welche beim Erkalten in mikroskopischen Rhomben und Parallelogrammen krystallisirt. *Cyansuccinimid* konnte daraus nicht erhalten werden.

Nach N. Menschutkin (1) wirken *isocyans. Methyl* und *Methylsuccinimid* unter Bildung schlecht charakterisirter Producte aufeinander ein. *Isocyans. Aethyl* verbindet sich weder mit *Methyl-* noch mit *Aethylsuccinimid.*

Nach R. Biedermann (2) findet folgende Umsetzung statt, wenn man ein Gemisch von *Bernsteinsäure* und *Metaphenylendiamin* (Schmelzpunkt 140°) etwa $^1/_2$ Stunde hindurch bei 200° im Schmelzen erhält:



$$C_6H_4{NH_2 \atop NH_2} + 2\,C_2H_4(COOH)_2 = 4\,H_2O + C_6H_4\left(N{CO \atop CO}C_2H_4\right)_2.$$

Nach dem Auskochen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt ein in heifsem Eisessig in geringer Menge löslicher Körper, der beim Erkalten dieser Lösung in glänzenden Kryställchen ausfällt. Das beste Mittel, denselben umzukrystallisiren, ist rauchende Salpetersäure. Das *Disuccinylphenylendiamin* schmilzt oberhalb der Thermometergrenze; aus einem bis zur Rothgluth erhitzten Platintiegel kann man dasselbe in weifsen glänzenden Nadeln

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 95. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1668.

sublimirt erhalten. Es verbindet sich weder mit Basen noch Säuren; beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phenylendiamin und Bernsteinsäure. Durch ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid wird das Diamin in einen gelben Nitrokörper verwandelt. Aehnlich wie Bernsteinsäure wirken *Succinylchlorid* und *Bernsteinsäureanhydrid auf Metaphenylendiamin* ein. — Auch *Phtalsäureanhydrid* und *Oxysäuren*, wie Salicylsäure, scheinen ähnlich *auf Diamine* einzuwirken (*Meta-* und *Paraphenylendiamin, Toluylendiamin* vom Schmelzpunkt 99°).

Nach N. Menschutkin (1) entsteht *Tartronaminsäure* $CH(OH)\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{CONH_2}$, wenn frisch bereitetes *dialurs. Natrium* (30 g) *mit Wasser* (500 g) so lange gekocht wird (circa 20 Stunden), bis die Lösung salpeters. Silber in der Kälte nicht mehr reducirt; dann wird bis auf circa 125 g eingedampft und nachdem in einer kleinen Portion der Flüssigkeit der Natriumgehalt bestimmt wurde, die kalt gehaltene Lösung mit so viel englischer Schwefelsäure versetzt, dafs das Natrium damit gesättigt ist. Tartronaminsäure scheidet sich alsbald in nadelförmigen oder prismatischen, noch schwach gelben Krystallen aus (10 g). Durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser wird dieselbe gereinigt. In kaltem Wasser und in Aether ist die Säure schwer, in Alkohol leichter löslich. Sie schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Bei ihrer Bildung aus dialurs. Natrium entweichen Kohlensäure und Ammoniak. — *Tartronamins. Silber* $C_3H_4NO_4Ag$ wird am besten durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Silberoxyd dargestellt. Es bildet kleine Prismen oder verfilzte Nadeln, welche sich in kaltem Wasser schwierig, leichter in heifsem lösen. — *Tartronamins. Blei* $(C_3H_4NO_4)_2Pb + {}^1/_2 H_2O$ ist das charakteristischste der Tartronaminsäuresalze. Am besten wird es durch Sättigen der wässerigen Lösung der Säure mit

(1) Ann. Chem. 182, 82; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1080 (Corresp.); N. Petersb. Acad. Bull. 22, 138.

Bleioxyd dargestellt. Es krystallisirt in nadelförmigen Krystallen mit starkem Seidenglanz; in heifsem Wasser ist es sehr leicht löslich. Es verliert bei 120° das Krystallwasser; bei 125° zersetzt es sich. — Das *Baryumsalz* $(C_3H_4NO_4)_2Ba + H_2O$ zersetzt sich in Lösung schon bei 100°; getrocknet kann es bis 110°, ohne Zersetzung zu erleiden, erwärmt werden. Es bildet undeutliche, prismatische Krystalle; in Wasser ist es sehr leicht löslich. — $C_3H_4KNO_4 + H_2O$ krystallisirt in schön ausgebildeten prismatischen, manchmal charakteristisch gestreiften Krystallen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es verliert bei 150° das Krystallwasser noch nicht; bei höherer Temperatur zersetzt es sich. — Tartronaminsäure zersetzt sich langsam bei 100° mit Wasser, unter Bildung von Kohlensäure und *Glycolsäure*. Eine Lösung von Jod in Jodkalium wirkt auf Tartronaminsäure nicht ein. (Vgl. Baeyer, Amidomalonsäure (1).) Durch salpetrige Säure bei Gegenwart von Salpetersäure wird sie unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff in *Glycolsäure* verwandelt. Aus 1 g Tartronaminsäure wurden 0·6 g glycols. Silber erhalten. Durch Erwärmen mit einer gesättigten Barytlösung wird die Tartronaminsäure in Kohlensäure, Ammoniak, Glycolsäure (als $C_2H_3AgO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ nachgewiesen) und in eine dritte Säure unbekannter Zusammensetzung zerlegt.

W. Ramsay (2) untersuchte einige Salze und Derivate des *Picolins*. Das *bromwasserstoffs. Picolin*, eine weifse, krystallinische, zerfliefsliche Masse, wird am leichtesten erhalten durch Destillation des Oels, welches bei Einwirkung von Brom auf Picolin entsteht. Es schmilzt bei 187° und siedet über 360°. Jodwasserstoffs. Picolin konnte nicht erhalten werden (vergl. unten). — *Picolinchlorhydrat* wird durch *Chlor*, welches von ihm absorbirt zu werden scheint, auch bei hoher Temperatur nicht angegriffen. *Picolinbromhydrat* dagegen vereinigt sich schon in wässeriger Lösung leicht mit einem Molekül Brom zu

(1) Jahresber. f. 1864, 639. — (2) Phil. Mag. [5] 2, 269.

der *Verbindung* $C_6H_7N . Br_2 . HBr$. Noch leichter geschieht die Vereinigung, wenn concentrirte Lösungen des Bromhydrats mit Brom eine Stunde hindurch auf 190° erhitzt werden. Die neue Verbindung, *Picolindibromidbromhydrat*, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die bei ungefähr 85° unter Abspaltung von Brom schmelzen. Durch Kochen mit Wasser wird das Dibromid in Brom und Picolinbromhydrat gespalten; eine ähnliche Spaltung bewirken Alkalien; beim Ansäuern der alkalischen Lösungen scheint sich das Dibromid wieder zu bilden. — Selbst bei 180° und bei wochenlangem Erhitzen wirkt Brom nicht substituirend auf *Picolinhydrobromid* ein. — Wird Picolin mit sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure zuerst eingedampft und dann destillirt, so bildet sich unter plötzlicher Wärmeentwicklung und indem sich die Masse braun färbt und zähe wird, *Picolindijodidjodhydrat* $C_6H_7NJ_2$, JH, braune Nadeln, die sich in Aether und Alkohol unter Zersetzung lösen und in Berührung mit Wasser in eine tiefbraune Flüssigkeit sich verwandeln. Sie schmelzen bei 79°. Ihr Jodgehalt wurde festgestellt durch Einleiten von schwefliger Säure in ihre alkoholische Lösung und Bestimmung der entstandenen Jodwasserstoffsäure. In Schwefelkohlenstoff löst sich diese Verbindung nicht. — Giebt man *Picolin* in kleinen Portionen in eine grofse, mit trockenem Chlor gefüllte und kühl gehaltene Flasche, so bildet sich eine in der Kälte theilweise krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche sich in Berührung mit Wasser in ein weifses Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_6(OCl)_3NHCl$ verwandelt (1). Letzteres riecht wie Unterchlorigsäure. Es ist wenig in Wasser, mehr in Alkohol und Eisessig löslich und wird aus diesen Lösungen durch Wasser ausgeschieden. Bei der Destillation mit Natronkalk entwickeln sich Ammoniak und Wasserstoff; beim Kochen mit Wasser verwandelt sich das Pulver zum weitaus gröfsten Theil in ein Harz. Durch Zinn und Salzsäure wird das Pulver

(1) Nach Anderson, Ann. Chem. Pharm. 60 (1846), 86, hat dieses Pulver die Formel $C_6H_4Cl_3N . HCl$; bei 100° soll es sich in seine Componenten, Salzsäure und Trichlorpicolin, spalten.

in Picolinchlorhydrat übergeführt. — Wird Picolin mit in Chloroform gelöstem Brom behandelt, so erhält man nach Verdampfen des Chloroforms im Vacuum *Picolindibromid* $C_6H_7NBr_2$ als eine in kleinen Nadeln krystallisirende Substanz. Ein *Picolinchlorojodid* C_6H_7NJCl, auf ähnliche Weise aus Picolin und Monochlorjod dargestellt, bildet lange gelbe Nadeln. Beim Behandeln mit Alkalien zerfallen diese Verbindungen in Picolin und die resp. Halogene; das Dibromid zersetzt sich beim Erhitzen unter Verharzung. — Beim Hinstellen von Picolin mit Ferrocyanwasserstoffsäure bilden sich neben einem blauen Niederschlag Krystalle, welche wahrscheinlich *Picolinferrocyanid* sind. — *Picolinplatinocyanid* $Pt(CN)_2, 2\,HCN \,.\, 2\,C_6H_7N + 4\,H_2O$, krystallisirt in gelben durchsichtigen Krystallen; aus heifser Lösung krystallisirt es in Nadeln, die 5 Mol. Wasser enthalten. Es ist in 83 Thl. Wasser von 10° löslich. — *Picolintartrat* $C_4H_6O_6 \,.\, 2\,C_6H_7N$ bildet lange weifse Nadeln. Das *citrons. Salz* ist ein Syrup; das essigs. und das ameisens. liefsen sich nicht darstellen, ebenso wenig wie das Chromat. Das *phosphors.* und *chlors. Salz* krystallisiren; das erstere ist sehr hygroskopisch, das letztere nur schwer in Wasser löslich. *Picolinquecksilberchlorid* $C_6H_7N \,.\, HgCl_2$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Tafeln, welche durch Chlor nicht angegriffen werden. — *Picolin und Methyljodid* vereinigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu *Picolinmethyljodid*. Dieses ist in Alkohol löslich und krystallisirt in langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 226·5 bis 227°. Die entsprechende *Chlor*verbindung $C_6H_7N \,.\, CH_3Cl$, sowie das *Nitrat* und das *Sulfat* krystallisiren; das *Chloroplatinat* hat die Formel $(C_6H_7N \,.\, CH_3Cl)_2PtCl_4$. Das *Picolinmethylhydrat* bräunt sich leicht und zersetzt sich beim Erhitzen. *Picolindijodidmethyljodid* krystallisirt in blauschwarzen Tafeln, welche rothes Licht durchlassen. Es schmilzt bei 129° und ist in Aether und Alkohol, nicht in Wasser löslich. — Wird *Picolinäthylhydrat* zuerst mit Brom, dann mit Ammoniak behandelt, so entsteht eine bald mifstönig werdende Purpurfarbe. — Aethylamin konnte unter den Zersetzungsproducten des Hydrates nicht nachgewiesen werden. — *Picolinäthylenbromid* kry-

stallisirt schwierig und schmilzt bei 276° unter Zersetzung. Das *Chlorid* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Die entsprechenden Allylverbindungen sind nicht krystallisirbar. *Picolinallylchlorid-Platinchlorid* hat die Zusammensetzung $(C_6H_7NC_3H_5Cl)_2PtCl_4$. *Picolinallylhydrat* ist relativ beständig; nach schwachem Erwärmen löst es sich mit Purpurfarbe in Alkohol und Aether; diese Lösungen färben Seide. — Werden Lösungen in Chloroform von Picolin und Acetylchlorid gemischt und wird die Flüssigkeit, welche erst grün, dann roth, endlich rothbraun gefärbt ist, im Vacuum verdunstet, so erhält man sehr leicht zerfließliche braune Krystalle von *Picolinchloracetyl* $C_6H_7N . C_2H_3OCl$, die sich mit Wasser in Picolinchlorhydrat und Essigsäure zersetzen. Eine ähnliche Verbindung liefern *Benzoylchlorid* und *Picolin*. — Picolin wird unter keinen Umständen durch Kalihydrat zersetzt; vierwöchentliches Erhitzen mit alkoholischem Kali oder mehrtägiges Erhitzen dieser Mischung auf 250° waren eben so erfolglos, wie das Ueberleiten von Picolindämpfen über geschmolzenes Kalihydrat. 10 bis 12 maliges Leiten von Picolindämpfen durch ein rothglühendes Flintenrohr liefs selbst bei Gegenwart von Bleiperoxyd oder von Kalk die Base vollkommen unverändert. Durch siedende Schwefelsäure wird Picolin nicht angegriffen. Picolinnitrat zersetzt sich bei 200° partiell; Picolin destillirt über, und neben Stickoxyden entweicht Kohlensäure. — Ramsay bestätigt Dewar's (1) Angaben über *Dicarbopyridensäure*; aus 9 g Picolin erhielt Er 6 g Säure, deren Aldehyd und Alkohol dargestellt werden konnten.

W. Lossen (2) stellte durch Einwirkung von *Chloranisyl* auf eine mit Soda alkalisch gehaltene Lösung von *salzs. Hydroxylamin Anishydroxamsäure* und *Dianishydroxamsäure* (3) dar. [Das dazu dienende Chloranisyl erhält man in langen nadelförmigen Krystallen, die schon bei Handwärme schmelzen, wenn man das Einwirkungsproduct von Anissäure und Phosphorpenta-

(1) Jahresber. f. 1871, 754. — (2) Ann. Chem. 175, 284; vgl. Jahresber. f. 1875, 686. — (3) Jahresber. f. 1873, 737.

chlorid durch vorsichtige Destillation im Vacuum von Phosphoroxychlorid befreit.] Dem Rohproduct wird durch heifses Wasser Anishydroxamsäure und etwas Anissäure entzogen. Dianishydroxamsäure und der Rest der Anissäure bleiben ungelöst. Die ersten beiden lassen sich trennen entweder durch Ueberführung in die *Baryumsalze* (das anishydroxams. Baryum ist unlöslich), oder direct durch Aether, in welchem sich fast nur die Anissäure löst. Das Gemenge von Anissäure und Dianishydroxamsäure wird mit kalter Sodalösung, die fast nur die erste Säure aufnimmt, behandelt; durch Einleiten von Kohlensäure in die durch Salzsäure schwach alkalisch gemachte Lösung wird die gelöste Dianishydroxamsäure ausgeschieden. Anishydroxamsäure $N(C_8H_7O_2)H_2O$ krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Blättchen, die bei 156 bis 157° schmelzen und durch geringe Verunreinigung leicht eine röthliche Färbung annehmen. In Alkohol löst sie sich leicht, kaum in Aether, nicht in Benzol. Ihre Lösungen, auch die schwach saueren, färben sich mit Eisenchlorid tief violett. Mehrere Stunden auf 140 bis 150° erhitzt schmilzt die Säure schon bei dieser Temperatur. Das saure *Kaliumsalz* $N(C_8H_7O_2)HKO + N(C_8H_7O_2)H_2O$ krystallisirt in ziemlich schwer löslichen flachen Nadeln. — Dianishydroxamsäure krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 142 bis 143°. Sie ist in Aether schwer, in Benzol nicht löslich. Durch überschüssiges Barytwasser wird sie in Anissäure und Anishydroxamsäure zerlegt.

Derselbe (1) hat nachgewiesen, dafs bei längerer Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf *dibenzhydroxams. Kalium* neben dem bekannten *α-Tribenzhydroxylamin* (2) ein isomeres *β-Tribenzhydroxylamin* (3) entsteht. Die Einwirkung erfolgt beim Erwärmen auf dem Wasserbad und vollzieht sich fast momentan. Da jedoch das Kaliumsalz bei dieser Temperatur schon sich zersetzt, wendet man besser das trockene Silbersalz an.

(1) Ann. Chem. 175, 282, 299. — (2) Jahresber. f. 1872, 736, 742. — (3) Jahresber. f. 1875, 690.

10 Thl. desselben werden mit 30 Thl. trockenem Benzol übergossen und 4 Thl. Chlorbenzoyl, mit 8 Thl. Benzol verdünnt, zugefügt. Der anfangs steife Brei verwandelt sich nach längerer Zeit in einen Niederschlag und eine Flüssigkeit, die beim Verdunsten nur einen geringen Rückstand hinterläfst. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber, α- und β-Tribenzhydroxylamin und Dibenzhydroxamsäure; er wird mit Aether, welcher vorzugsweise die β-Modification aufnimmt, und dann mit kochendem Alkohol gewaschen, welcher die α-Verbindung und den Rest der Dibenzhydroxamsäure löst. β-Tribenzhydroxylamin, durch Ausfällen aus seiner alkoholischen Lösung mittelst Sodalösung von Dibenzhydroxamsäure getrennt und durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol gereinigt, bildet flächenreiche Prismen oder feine Nadeln, die von undeutlich krystallisirenden Verunreinigungen durch Auslesen getrennt werden (1). In heifsem Benzol löst sich diese Verbindung reichlich; über 160° erhitzt zersetzt sie sich stürmisch. Durch kaltes alkoholisches Kali wird aus ihr Dibenzhydroxamsäure, Monobenzhydroxamsäure und Benzoësäure gebildet; die Zersetzung erfolgt wesentlich nach der Gleichung :

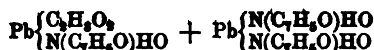


$$N(C_7H_5O)_3O + 2\,KOH = N(C_7H_5O)_2OK + C_7H_5O_2K + H_2O.$$

Wird, nach N. Hodges (2), zu einer Lösung von Bleiacetat allmählich eine Lösung von *saurem anishydroxams. Kalium* gesetzt, so löst sich anfangs der entstehende Niederschlag wieder, wird aber bald bleibend. Eine von dem zuerst entstehenden Niederschlag abfiltrirte Lösung setzte einmal bei ruhigem Stehen farblose, glänzende Nadeln ab, welche dieselbe Zusammensetzung hatten, $Pb\begin{cases}C_2H_3O_2\\N(C_8H_7O_2)HO\end{cases}$, wie der weifse dichte Niederschlag. Das krystallisirte Salz läfst sich aus Wasser nicht

(1) Nach A. Steiner, Ann. Chem. 178, 240, scheinen diese Verunreinigungen, welche kurze, derbe, Rhomboëder ähnliche Krystalle bilden, die auch nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 112° schmelzen, aus einem *dritten Tribenzhydroxylamin* zu bestehen. Beim Erhitzen derselben tritt denn auch der Geruch nach *Phenylcyanat* auf. — (2) Ann. Chem. 182, 218.

umkrystallisiren; beim Kochen mit Wasser giebt es an dasselbe wenig Blei und Spuren von Anishydroxamsäure ab. Beim Erhitzen zersetzen sich die Salze plötzlich, unter Bildung von Essigsäure und vielleicht *Amidoanisol*. — *Benzhydroxams. essigs.* Blei :



$$Pb\begin{cases}C_2H_3O_2\\N(C_7H_5O)HO\end{cases} + Pb\begin{cases}N(C_7H_5O)HO\\N(C_7H_5O)HO\end{cases}$$

wird als schwerer weifser Niederschlag erhalten, wenn eine concentrirte Lösung (40 cbcm H_2O) von Bleiacetat (6 g) mit saurem, benzhydroxams. Kalium (1 g) versetzt wird.

W. Lossen und J. Zanni (1) haben *Aethylbenzhydroxamsäure* in wohl ausgebildeten, bei 53·5 bis 54·5° schmelzenden Krystallen erhalten (vgl. Eiseler (2)). Aus einer mit Benzin versetzten ätherischen Lösung krystallisirt die Säure in wasserhellen, glänzenden Tafeln oder Prismen. Um dieselbe in fester Form zu erhalten verwendet man am besten als Ausgangsmaterial reinen Dibenzhydroxamsäureäther. — *Aethylbenzhydroxams. Aethyl*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O$, bildet sich leicht, wenn Aethylbenzhydroxamsäure (1 Mol.) in möglichst concentrirter alkoholischer Kalilauge (1 Mol. Kalihydrat enthaltend) gelöst und zu dieser Lösung etwas mehr als 1 Mol. Jodäthyl gesetzt wird. Die Reaction vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in relativ kurzer Zeit (bei Anwendung von 2 g Säure in 36 Stunden). Man verdünnt dann mit Wasser, dem man wenig Alkali zusetzt, schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Potasche und verdunstet den Aether. Aethylbenzhydroxams. Aethyl ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche angenehm aromatisch riecht und bei — 15° noch nicht fest wird. Es löst sich nicht in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Unter der Einwirkung von Salzsäure zersetzt es sich nach dem Schema :



$$N(C_7H_5O)(C_2H_5)_2O + H_2O = C_6H_5COOC_2H_5 + N(C_2H_5)H_2O.$$

Um die Zersetzung zu bewirken wird die Lösung des Aethers

(1) Ann. Chem. 182, 220. — (2) Jahresber. f. 1875, 588.

in wässerigem Alkohol mit Salzsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Das *salzs. Aethylhydroxylamin* löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter lebhafter Gasentwicklung. Alkalische Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen werden dadurch leicht, alkalische Chromsäurelösungen erst bei längerem Erhitzen damit reducirt. Im Uebrigen hat das *Chlorhydrat* dieselben Eigenschaften wie das von Waldstein beschriebene (1). — *Aethylbenzhydroxams. Methyl*, $N(C_7H_5O)(C_2H_5)(CH_3)O$, wird wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt und gleicht dieser vollkommen. Durch Salzsäure wird es in Benzoësäureäther und *Methylhydroxylamin* zerlegt. Das Chlorhydrat des letzteren, $N(CH_3)H_2O$, HCl, krystallisirt beim Erkalten heifs gesättigter, alkoholischer Lösungen, oder beim Verdunsten der wässerigen, in flachen, zerfliefslichen Prismen; es reducirt alkalische Kupferlösung. — *Methylhydroxylaminchloroplatinat*, $2\,[N(CH_3)H_2O\,.\,HCl] + PtCl_4$, löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether; es bildet grofse, flache, orangerothe Prismen oder Tafeln. — *Methylbenzhydroxamsäure*, $N(C_7H_5O)H(CH_3)O$, durch Zersetzung des dibenzhydroxams. Methyls (2) (dieser Körper konnte auch von Lossen und Zanni nicht krystallisirt erhalten werden) mit Kalilauge dargestellt, erstarrt beim längeren Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure gröfstentheils zu einer blätterig-krystallinischen Masse, welche, nach scharfem Abpressen, aus Weingeist oder einem Gemisch von Benzol und Aether umkrystallisirt werden kann. Die so erhaltenen glänzenden wasserhellen Krystalle, welche meist rectanguläre Tafeln, theilweise mit abgestumpften Ecken bilden, werden nach einigen Tagen ohne ihr Gewicht zu verändern porcellanartig. Ihr Schmelzpunkt liegt auch dann noch bei 64 bis 65°. — *Methylbenzhydroxams. Aethyl*, aus der vorigen Verbindung nach der angegebenen Methode erhalten, ist identisch mit dem von Waldstein (1) dargestell-

(1) Dieser Bericht S. 789. — (2) Jahresber. f. 1875, 689.

ten. Beim Zersetzen dieser Verbindung mit Salzsäure entstehen neben Aethylhydroxylamin und Benzoësäuremethyläther Spuren von *Hydroxylamin*. — Aus diesen Versuchen folgt, dafs *äthylbenzhydroxams. Methyl* und *methylbenzhydroxams. Aethyl* metamer sind.

Läfst man, nach M. Waldstein (1), *Benzhydroxamsäure* (1 Mol.) mit einer möglichst concentrirten wässerigen Lösung von Kalihydrat (2 Mol.) und Jodäthyl (1 Mol.) unter öfterem Schütteln 24 Stunden hindurch stehen, filtrirt man dann von dem gebildeten Jodkalium ab und leitet Kohlensäure ungefähr eine Stunde lang durch die Lösung, so scheidet sich *Benzhydroxamsäureäthyläther* entweder ölförmig ab, oder bleibt bei hinreichender Verdünnung in Lösung. In beiden Fällen schüttelt man ihn mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Potasche und läfst sie verdunsten. Das rückbleibende Gemenge eines Oels und einer krystallinischen Masse wird abgeprefst, dann werden die Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Sie zeigen einen tafelartigen Typus und scheinen einem rhombischen System anzugehören. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 64 bis 65°. Sie besitzen einen schwach aromatischen Geruch, lösen sich leicht in Aether und in Alkohol, schwerer in Wasser. Die gröfsten Krystalle, durch Vorherrschen der Pinakoïde dick tafelartig gebildet, erhält man aus einer Lösung in Alkohol; beim Verdunsten der ätherischen Lösung entstehen lange platte Nadeln oder concentrisch-strahlige Krystallmassen. Dieser Benzhydroxamsäureäthyläther $N(C_7H_5O)H(OC_2H_5)$, der sich nach der Gleichung gebildet hat :

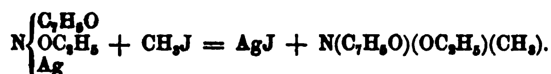


$$N(C_7H_5O)H_2O + 2\,KOH + C_2H_5J = N(C_7H_5O)(C_2H_5)KO + KJ + H_2O.$$

ist isomer mit der Eiseler'schen *Aethylbenzhydroxamsäure* (2) $N(C_7H_5O)(OH)C_2H_5$. Wie letztere besitzt er schwach saure Eigenschaften; ein Molekül des Esters wird durch ein Molekül Kalihydrat in Lösung gebracht. In dieser Lösung rufen Silber-, Quecksilber- und Bleisalze Fällungen hervor. Das *Silber-*

(1) Ann. Chem. 181, 384. — (2) Jahresber. f. 1875, 688.

salz hat die Formel $N(C_7H_6O)AgOC_2H_5$; es ist ein weifser, beim Erhitzen sich leicht zersetzender Niederschlag. Aus seiner ätherischen Lösung wird der Aether durch Benzol als Oel ausgeschieden. — Durch einstündiges Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr wird der Aether in Benzoësäure und salzs. *Aethylhydroxylamin* zerlegt. Die von der Benzoësäure durch Filtration und Ausschütteln mit Aether getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim Verdunsten einen zerfliefslichen Rückstand, aus dessen alkoholischer Lösung Aether das erwähnte Chlorhydrat in schuppigen, glänzenden Krystallen abschied. Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch *Platinchlorid* nicht gefällt; auf Zusatz von Aether scheidet sich $2[N(C_2H_5)H_2O, HCl] + PtCl_4$ als orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Dieses *Platinsalz* löst sich leicht in Wasser und Alkohol; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung wird es in glänzenden, orangerothen Prismen erhalten, die theilweise stumpfwinkelig zugespitzt, theilweise gerade abgestumpft sind. — Bei höherer Temperatur scheint sich der Benzhydroxamsäureäthyläther ähnlich zu zersetzen wie Pieschel's Dibenzhydroxamsäure (1); bis über 212° erhitzt entwickelt er *Phenylcyanat;* der Geruch des letzteren verschwindet beim mehrstündigen Erhitzen auf 250° im geschlossenen Rohr. — Das oben erwähnte Silbersalz (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) wirken in ätherischer Lösung langsam nach dem Schema aufeinander :



$$N\begin{cases}C_7H_5O\\OC_2H_5\\Ag\end{cases} + CH_3J = AgJ + N(C_7H_5O)(OC_2H_5)(CH_3).$$

Methylbenzhydroxamsäureäthyläther ist eine ölartige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar dagegen in jedem Verhältnifs mit Aether und Alkohol. Er löst sich auch in höchst concentrirter Salzsäure; diese Lösung trübt sich langsam beim Stehen, schneller beim Erhitzen, unter Ausscheidung eines Oels vom Geruch des Benzoësäureäthyläthers.

(1) Jahresber. f. 1875, 688.

F. Hallmann (1) hat aus Dimethylamin und Diäthylamin und Benzoylchlorid *Dimethyl-* und *Diäthylbenzamid* dargestellt. Die Amine sowohl als das Chlorid mufsten zu dem Ende mit je dem achtfachen Volumen Aether verdünnt werden; die Lösung wurde nach der Reaction mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. *Diäthylbenzamid,* ein farbloses, bei 268 bis 270° (280 bis 282° corr.) siedendes Oel, ist mit Wasser nicht mischbar und wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Wasser gefällt. *Dimethylbenzamid* bildet starke, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 41 bis 42° und vom Siedepunkt 255 bis 257°. Einmal geschmolzen, bleibt es lange Zeit flüssig. Mit Salzsäure auf 200° erhitzt zerfällt es in Benzoësäure und salzs. Dimethylanilin. — Gleiche Volume flüssigen *Phosgens* und *Dimethylbenzamid* reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach dem Schema auf einander :



$$C_6H_5CON(CH_3)_2 + COCl_2 = CO_2 + C_6H_5CCl_2N(CH_3)_2.$$

Das *Dimethylbenzamidchlorid* bildet weifse, sehr zerfliefsliche Krystalle, welche bei circa 36° schmelzen und die sich mit Wasser in Salzsäure und Dimethylbenzamid zerlegen (vgl. S. 791).

Nach L. Barth und C. Senhofer (2) entsteht *Dibenzamid,* $(C_6H_5CO)_2NH$, wenn 7 Theile *Cyanbenzol* langsam und unter Umrühren in ein inniges Gemisch von 7 Thl. Vitriolöl und 4 Thl. Phosphorsäureanhydrid eingetragen werden. Die homogen gewordene Masse läfst man einige Stunden stehen; dann fügt man Wasser hinzu und überläfst die Lösung wieder sich selbst. Die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystalle werden von der Flüssigkeit getrennt; dieser können durch Aether noch Krystalle entzogen werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist das Dibenzamid rein. Ob dasselbe vor oder nach dem Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct sich bildet, konnte nicht constatirt werden. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe. Durch Auflösen von Dibenzamid in

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 846. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1078; Wien. Acad. Ber. [2] 72, 681.

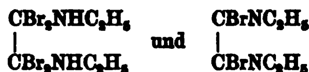
Natronlauge und Concentriren dieser Lösung erhält man *Dibenzamidnatrium* $(C_7H_5O)_2NNa$ in flimmernden Nädelchen oder kurzen verwachsenen Prismen. Wässerige Lösungen von Dibenzamid, welche neutral reagiren (1), geben mit Metallsalzen käsige, bald krystallinisch werdende Niederschläge. *Silberdibenzamid*, bei 100° getrocknet, hat die Formel $(C_7H_5O)_2NAg$; es ist ein weifser oder schwach gelblicher, kaum krystallinischer Körper (vgl. Baumert und Landolt (2)).

O. Wallach (3) hat Seine Untersuchungen (4) über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf *Säureamide* ausführlich veröffentlicht. Bei dieser Reaction entstehen aus normalen Säureamiden $RCONH_2$ zuerst *Amidchloride*, RCl_2NH_2, welche theils leicht in *Imidchloride* RClNH und Nitrile, theils, bei Anwesenheit anorganischer Phosphorverbindungen, in phosphorhaltige Derivate übergehen. Das letztere scheint bei normalen Amiden und besonders wenn R negative Elemente enthält, vorzugsweise stattzuhaben. RCONHR' wird durch Phosphorpentachlorid in $RCCl_2NHR'$ übergeführt, welch' letzterer Körper sich leicht in RCClNR' verwandelt. Ist R = 0 (Oxamide) oder bedeutet es ein Kohlenwasserstoffradical der Fettreihe, so gehen die Imidchloride unter Salzsäureabspaltung in chlorhaltige basische Körper der Zusammensetzung [2(RCClNHR')-HCl] über. Substanzen, die aus letzteren Verbindungen durch abermalige Salzsäureabspaltung sich bilden können, nennt Wallach *Paranitrile*. *Metanitrile* könnten aus entsprechenden Acetonderivaten entstehen; sie besitzen die Formel $R\text{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{-R'}{=N}>$. Durch Einwirkung von Aminen auf Imidchloride entstehen die *Amidine* $RC\genfrac{}{}{0pt}{}{=NR'}{-NHR''}$. Vgl. S. 790.

Fr. Oppenheim (5) liefs auf *Diäthyloxamid Fünffach-Bromphosphor* einwirken. Bei schwachem Erwärmen entsteht

(1) Vgl. Schäfer, Jahresber. f. 1873, 771. — (2) Jahresber. f. 1859, 125. — (3) Ann. Chem. 184, 1. — (4) Jahresber. f. 1875, 671, 673, 692, 730, 733, 739, 741; f. 1874, 849, 850. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1213.

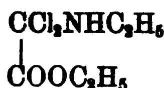
eine in der Kälte erstarrende rothbraune Flüssigkeit, welche aus den Verbindungen:



besteht. Diese Verbindungen, die sich mit Wasser heftig zersetzen und mit Ammoniak Diäthyloxamid regeneriren, verwandeln sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff in *Bromoxaläthylin*. Diese Base ist fest und ist schwer destillirbar.

O. Wallach und P. West (1) stellten *Aethylphenyloxamid* $\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$ einerseits aus Aethyloxamethan und Anilin, andererseits aus Monophenyloxaminsäureäther und Aethylamin dar. Der neue Körper ist sehr schwer löslich in Wasser; aus Alkohol kann er in weißen, seideweichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 169° erhalten werden. *Methyläthyloxamid* $\begin{matrix} CONHC_2H_5 \\ | \\ CONHCH_3 \end{matrix}$, aus Methylamin und Aethyloxamethan erhalten, krystallisirt aus Alkohol in bei 155 bis 157° schmelzenden Nadeln, welche sich in heißem Wasser lösen und leicht sublimiren. Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid (2) entstand daraus *Chloroxalmethylin* $C_5H_7ClN_2$. Diese ölige Flüssigkeit siedet bei 212 bis 213°, ist mischbar mit Wasser und wird bei niederer Temperatur fest. Das *salzs. Salz* $C_5H_7ClN_2$, HCl krystallisirt beim Stehen über Schwefelsäure und ist sehr hygroskopisch; das *Platindoppelsalz* $(C_5H_7ClN_2, HCl)_2PtCl_4$ bildet, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, große Tafeln; die Verbindung mit *Jodmethyl* $C_5H_7N_2Cl$, CH_3J ist sehr beständig und wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt; das *Silbersalz* $C_5H_7ClN_2$, NO_3Ag krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Die Reactionen der Base gegen Metallsalze zeigen mit denen der schon bekannten Homologen vollständige Aehnlichkeit. — Aus

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 262. — (2) Jahresber. f. 1874, 849, 850.

Monoäthyloxaminsäureäther wurde durch Behandeln desselben mit Phosphorchlorid *Aethyloxamethanamidchlorid*  $\begin{array}{l} CCl_2NHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ erhalten, welches sich bei längerem Erhitzen auf 100° in Salzsäure, Chloräthyl, Kohlensäure und schmierige Substanzen zerlegt, aus denen in sehr geringer Menge ein sublimirbarer, über 200° schmelzender Körper erhalten werden kann. *Methyloxamethan* $\begin{array}{l} CONCH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$ kann durch Einleiten von Methylamin in Oxaläther erhalten werden. Es wird unter 0° fest; bei gewöhnlicher Temperatur ist es ein in Wasser lösliches Oel. *Monomethyloxamid* $\begin{array}{l} CONCH_3 \\ CONH_2 \end{array}$ bildet mikroskopische Nadeln vom Schmelzp. 227 bis 229°, welche sich in Wasser und Alkohol schwer lösen. *Phenylmethyloxamid* $\begin{array}{l} CONCH_3 \\ CONHC_6H_5 \end{array}$ krystallisirt in dünnen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 171 bis 173°. Sie sind leicht sublimirbar. — Wallach und West haben auch ein wasserhaltiges *methyloxamins. Calcium* in schönen Prismen erhalten beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösungen vom wasserfreien Salz.

O. Wallach und H. Leo (1) stellten aus *Benzanilidimidchlorid*, $C_6H_5CClNC_6H_5$, durch Schwefelwasserstoff einen in schwefelgelben, schon unter 100° schmelzenden Tafeln krystallisirenden Körper dar, welcher *Thiobenzanilid* ($C_6H_5.CS.NHC_6H_5$) zu sein scheint.

O. Wallach und Th. Huth (2) sind durch Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfosäureamide* (3) zu folgenden Schlüssen gelangt: 1) Phosphorpentachlorid kann unter gewissen Bedingungen schon bei circa 100° wie Chlor und Phosphortrichlorid wirken; 2) die Entstehung phosphorhaltiger Zwischenproducte bei der

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1216. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 424. — (3) Jahresber. f. 1875, 692.

in Rede stehenden Reaction scheint abhängig zu sein von dem an die Sulfogruppe gebundenen Amidrest; 3) der Sauerstoff der Gruppe SO_2NH_2 kann durch Chlor nicht ersetzt werden. — *Benzolsulfanilid* und *Phosphorpentachlorid* wirken bei etwa 100° nach dieser Gleichung aufeinander ein :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + HCl + C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl.$$

Das so erhaltene *Benzolsulfomonochloranilid* kann durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, oder besser der Benzollösung mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol in bei 120 bis 121° schmelzenden, prachtvollen Krystallen erhalten werden. Aus Aether krystallisirt es in Pyramiden. Mit Salzsäure zersetzt liefert es *Monochloranilin* vom Schmelzpunkt 70° :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl + H_2O + HCl = C_6H_5SO_3H + NH_2C_6H_4Cl + HCl.$$

Es läfst sich auch synthetisch darstellen aus *Monochloranilin* und *Benzolsulfochlorid.* Das isomere *Chlorbenzolsulfanilid,* $C_6H_4ClSO_2NHC_6H_5$, aus *Parachlorbenzolsulfochlorid* und *Anilin* erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, die bei 104° schmelzen. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzolsulfochloranilid fast nicht ein; eben so wenig setzt es sich mit *Benzolsulfotoluid* um. Letzterer Körper, aus dem Benzolsulfochlorid und festem Toluidin erhalten, krystallisirt schön und schmilzt bei 120°. — Wallach und Huth bestätigen die Angaben von Limpricht und Uslar über Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzamid* und auf *Cyanbenzolsulfamid* (1). Die letztere Reaction verläuft wohl analog den von Kekulé und Barbaglia (2) und von Königs (3) aufgefundenen Umsetzungen. Die Zusammensetzung phosphorhaltiger Zwischenproducte konnte nicht festgestellt werden.

(1) Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Jahresber. f. 1872, 585. — (3) Jahresber. f. 1874, 672.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

E. Chambon (1) erhielt durch 18 stündiges Erhitzen von 10 Thl. *Phosphorigsäureäther und* 16·3 Thl. *Phosphorchlorid* am Rückflußkühler auf dem Wasserbad unter Abscheidung von Phosphor und Entwickelung von Chloräthyl Phosphorchlorür und *Phosphoroxäthylchlorid* $P(OC_2H_5)Cl_2$ vom Siedepunkt 117°. Bei 200° entwickelte sich aus dem Rohproduct Phosphorwasserstoff. — 15 Thl. Phosphorigsäureäther und 13·5 Thl. *Phosphoräthoxylchlorid* wirken schon bei 90° nach der Gleichung aufeinander ein :



$$7\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO(OC_2H_5)_3 + 4\,P + 6\,C_2H_5Cl.$$

Phosphorige Säure und Phosphorigsäureäthyläther reagiren auch bei 200° nicht aufeinander. Dagegen setzen sich phosphorige Säure und Phosphoroxäthylchlorid (10 Thl., 27 Thl.) schon bei 60° langsam nach dem Schema um :



$$3\,P(OC_2H_5)Cl_2 + 7\,P(OH)_3 = 6\,PO_4H_3 + 4\,P + 3\,C_2H_5Cl + 3\,ClH.$$

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür verhalten sich indifferent gegen einander; ersteres zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht. Phosphoräthoxylchlorid zerfällt unter gleichen Umständen in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid. — *Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid* vereinigen sich bei 110° zu *Phosphoroxyäthoxylchlorid* :

$$PO(OC_2H_5)_3 + 2\,POCl_3 = 3\,PO(OC_2H_5)Cl_2.$$

A. Michaelis (2) veröffentlicht Seine Untersuchungen über *Phosphorverbindungen* (3) in ausführlicher Abhandlung, in welcher Er auch detaillirte Beschreibungen und Abbildungen der von Ihm zur Darstellung des *Phosphenylchlorids* benutzten Apparate giebt.

Wird, nach A. Michaelis und H. Köhler (4), mit Phos-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] **3**, zweites Supplementheft, 97. — (2) Ann. Chem. **181**, 265. — (3) Jahresber. f. 1873, 826; f. 1874, 226, 853, 855; f. 1875, 176, 748 bis 751, 753. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 519.

phorsäureanhydrid getrockneter *Bromwasserstoff* in siedendes *Phosphenylchlorid* geleitet, so wird derselbe fast vollständig absorbirt, während Ströme von Salzsäure, die Benzol mit fortreißen, entweichen. Im Reactionsgefäße scheiden sich nicht unbedeutende Mengen von Phosphor aus. Das nach Sättigung mit Bromwasserstoff im Kohlensäurestrom rectificirte Product besteht wesentlich aus *Phosphenylbromid* $C_6H_5PBr_2$, und aus geringen Mengen von Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol. Phosphenylbromid wird durch Erhitzen auf 250 bis 300° im geschlossenen Rohr vom Phosphor, der sich als amorpher mit scharlachrother Farbe ausscheidet, getrennt. Es ist eine farblose, bei 255 bis 257° siedende Flüssigkeit, die sehr leicht gelb wird und im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers sich trübt. Mit Wasser zersetzt sich das Bromid in Bromwasserstoff, *phosphenylige Säure* und *Phenylphosphin*; letzteres war nur durch den Geruch nachzuweisen. Das Phosphenylbromid enthält immer etwas *Diphenyl*, welches sich beim Zersetzen des Bromids durch Wasser abscheidet. — Phosphenylbromid wurde auch durch Einwirkung von *Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl* erhalten; das so dargestellte Bromid war frei von Diphenyl. Die Ausbeute dieser Methode ist eine geringe. — *Phosphenyltetrabromid* $C_6H_5PBr_2, Br_2$ bildet sich unter starker Wärmeentwicklung durch directe Vereinigung der Componenten. Es ist eine gelbrothe, an der Luft stark rauchende Masse, die sich mit Wasser in Bromwasserstoff und *Phosphenylsäure* zersetzt. Es sublimirt in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Mit Brom verbindet es sich zu *Phosphenylhexabromid* $C_6H_5PBr_6$. Dieses zerfällt mit Wasser in Brom, Bromwasserstoff und Phosphenylsäure. Es sublimirt bei 110° in dunkelrothen Nadeln.

A. Michaelis und E. Benzinger (1) fanden, daſs *Phosphenylsäure* beim Erhitzen *mit Natronkalk* unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure und Benzol sich spaltet. *Nitrophos-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 517.

phenylsäure, ähnlich behandelt, liefert Phosphorsäure und *Nitrobenzol*, welches letztere durch glühenden Natronkalk zum gröfsten Theil in *Anilin* verwandelt wird. — Beim Schmelzen von Phosphenylsäure und von Nitrophosphenylsäure wurde im ersten Fall als nicht flüchtiges Product nur Phosphorsäure, im zweiten Fall auch ein rother stickstoffhaltiger Körper erhalten.

Nach A. Michaelis und E. Benzinger(1) scheidet sich bei der Reduction von *Nitrophosphenylsäure* durch Zinn und Salzsäure anfangs und vorübergehend voluminöses gelbes nitrophosphenyls. Zinn aus. Die nach beendigter Reduction von Zinn befreite Flüssigkeit hinterläfst beim Eindampfen eine rothe zähe Masse, aus der durch Waschen mit Alkohol die zweibasische *Amidophosphenylsäure* $C_6H_4(NH_2)PO(OH)_2$ als grauweifses Pulver erhalten wird. Letztere Säure, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bildet feine weifse Nadeln, die sich schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. 100 Thl. Wasser lösen von ihr bei 20° 0·43, bei 100° 0·52 Thl. Bei 280° färbt sich die Amidosäure unter Zersetzung blaugrün; das Zersetzungsproduct löst sich leicht in Wasser. Mit Natronkalk erhitzt liefert die Säure Anilin und Phosphorsäure. Ein Chlorhydrat läfst sich nicht darstellen; auf Zusatz von Chlorkalk färbt sich die salzs. Lösung bleibend roth. — *Amidophosphenyls. Silber* $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$, gelbweifs, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak. Das *Kupfersalz* $C_6H_6NPO_3Cu$ ist ein blaugrünes, in Essigsäure lösliches, das *Bleisalz* $C_6H_6NPO_3Pb$ ein weifses amorphes Pulver. — Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Natriumamalgam reducirt, so färbt sie sich roth; die sich ausscheidenden fast farblosen Nadeln von amidophosphenyls. *Natrium* vermehren sich auf Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit. — Wird eine Lösung von Amidophosphenylsäure in heifser Salpetersäure anhaltend mit salpetriger Säure behandelt und dann eingeengt, so scheidet sich *salpeters. Diazophosphenylsäure* $C_6H_4N_3O_3PO_3H_2 + 3H_2O$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 518.

als gelber krystallinischer Körper ab. Aus Salpetersäure wiederholt umkrystallisirt bildet diese Säure weifse Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen. Sie schmilzt bei 188°; höher erhitzt explodirt sie unter Feuererscheinung. Bei 130° giebt sie 2 Mol. Wasser ab; das dritte verliert sie unter Zersetzung. Ihre wässerige Lösung giebt keine Reaction auf Salpetersäure, wohl aber nach Zusatz von Natronlauge; es bildet sich dann, vorzüglich beim Kochen und unter Rothfärbung der Flüssigkeit und ohne dafs sich Stickgas entwickelt, salpeters. und wahrscheinlich diazophosphenyls. Natron. Die *Salze* der starken zweibasischen salpeters. Diazophosphenylsäure sind gelb oder roth gefärbt. Das *Kali*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3K_2 + H_2O$ bildet gelbe Nadeln; es ist schwer löslich in Alkohol. Das *Baryt*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ba + 3\,H_2O$ krystallisirt in rothen, explosiven Nadeln, welche bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Silber*salz $C_6H_4N_3O_3PO_3Ag_2$ besteht aus einem rothen, in Wasser wenig löslichen amorphen Pulver.

Nach H. Köhler und A. Michaelis (1) löst sich *Schwefel* in *Phosphenylchlorid* zunächst ohne Reaction leicht auf; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler und plötzlich erfolgt unter heftigem Aufkochen, bei gröfseren Mengen unter Feuererscheinung, die Verbindung beider Substanzen. *Phosphenylsulfochlorid* $C_6H_5PSCl_2$ ist eine farblose Flüssigkeit und siedet bei 270° unter partieller Zersetzung; bei 130 mm Druck liegt ihr Siedepunkt bei 205°; ihr spec. Gew. bei 13° ist 1·376; der Geruch derselben ist in der Kälte aromatisch, in der Wärme stechend. Phosphenylsulfochlorid raucht an der Luft nur schwach; durch Wasser wird es erst bei längerem Kochen zersetzt in Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und *Phosphenylsäure*. Concentrirte Kalilauge greift das Chlorid unter heftiger Reaction an, verdünnte erst bei längerem Kochen. Wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt Chlorkalium ungelöst, während ein in kleinen Nadeln krystal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1058.

lisirendes Salz von wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_6H_5PS(OK)_2$ in Lösung geht. Die alkoholische Lösung nimmt bei stärkerer Concentration einen Mercaptan ähnlichen Geruch an. Das entsprechende Bleisalz ist ein weifser Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelblei schwärzt. Wird das in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich Schwefelblei, Phosphenyl- und phosphenylige Säure und in geringer Menge ein bei 70° schmelzender Kohlenwasserstoff (Diphenyl?). — *Thiophosphenylsäureäthyläther* $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$, durch Auflösen des Chlorids in Alkohol erhalten, ist ein farbloses oder schwach gelbes Oel, welches schwach aromatisch riecht und sich beim Destilliren zersetzt. Es ist in Wasser unlöslich und wird nicht davon zersetzt. *Thiophosphenylsäurephenyläther* $C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$ ist eine dicke, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit.

Nach J. Hanimann (1) liefern *Dimethylanilin und Phosphorchlorür* beim Erhitzen auf 160° Chlormethyl und das *Chlorhydrat* einer Base $PH_{30}N_3C_{24} = P\left(C_6H_4N{CH_3 \atop CH_3}\right)_3$, welches durch Auskochen mit Wasser von Dimethylanilin getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol weifs und krystallinisch erhalten werden kann. Mit rauchender Salzsäure über 160° erhitzt spaltet dasselbe Chlormethyl ab.

W. Kelbe (2) erhitzte *Quecksilberdinaphtyl* mit überschüssigem *Phosphorchlorür* auf 200° im geschlossenen Rohr und erhielt bei der Destillation der von dem krystallinischen, mit Phospherchlorür ausgewaschenen Rückstand (Quecksilbernaphtylchlorid und Sublimat) getrennten Flüssigkeit neben Phosphorchlorür eine bei 250° siedende ölige Flüssigkeit. In diese wurde Chlor bis zum Festwerden der Masse eingeleitet; das so erhaltene Chlorid ($C_{10}H_7PCl_4$) zersetzte sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung in Salzsäure und *Naphtylphosphinsäure*. Diese, $C_{10}H_7PO(OH)_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 845 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1051.

in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure zuerst in eine glasige Masse über, aus welcher an feuchter Luft Naphtylphosphinsäure regenerirt wird, dann zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure. Das Silbersalz $C_{10}H_7PO_3Ag_2$ ist ein weifser, am Licht dunkelnder Körper, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst.

A. Michaelis (1) zeigt, dafs *Arsenchlorür*, von dem immer das 3 bis 4-fache der theoretischen Menge angewandt wurde, und *Quecksilberdiphenyl* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung und Bildung von *Diphenylarsenchlorür* $(C_6H_5)_2AsCl$, *Phenylarsenchlorür* $C_6H_5AsCl_2$ und Quecksilberchlorid auf einander einwirken. Durch einstündiges Erhitzen des Gemenges wird die Reaction beendet. Die vom Sublimat abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation die erwähnten Arsenverbindungen. *Phenylarsenchlorür* ist eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, die bei 252 bis 255° siedet. An der Luft raucht sie nur schwach. Die ersten Destillationen dieser Substanz liefern ein durch Abscheidung von wahrscheinlich *Triphenylarsen* sich trübendes Präparat. Wurde Phenylarsenchlorid mit Hülfe roth gefärbten Arsenchlorürs dargestellt, so färbt es sich beim Aufbewahren intensiv blau. In der Wärme hat es einen scharfen Geruch; die Haut wird durch dasselbe stark geätzt. Wasser greift Phenylarsenchlorid nicht an; durch Alkalien wird es wohl in das Salz $C_6H_5As(OK)_2$ übergeführt. Dieses Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, geht beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wieder in Phenylarsenchlorid über. — *Phenylarsentetrachlorid* $C_6H_5AsCl_4$, aus voriger Verbindung durch Einleiten von Chlor und Entfernen des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure erhalten, ist eine Flüssigkeit, die mit Wasser unter lebhafter Reaction wie es scheint zuerst in ein festes Oxychlorid, dann in *Monophenylarsinsäure* $C_6H_5AsO(OH)_2$ sich umsetzt. Diese bildet lange

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1566.

weiſse, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Das *monophenylarsins. Silber* $C_6H_5AsO(OAg)_2$ ist ein in Wasser schwer, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher weiſser Niederschlag. — *Diphenylarsenchlorür* (*Phenylkakodylchlorid*) bildet eine über 360° siedende, schwere, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und von Wasser nicht angegriffen wird. Durch Addition von Chlor entsteht aus dieser Verbindung *Diphenylarsentrichlorid* (*Phenylkakodyltrichlorid*) $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches gelbe, bei 174° schmelzende Krystalle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus dem Trichlorid *Diphenylarsinsäure* (*Phenylkakodylsäure*) $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, welche in feinen, bei 174° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist diese Säure schwer, in heiſsem leicht löslich. Ihr Silbersalz, ein in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, hat die Formel $(C_6H_5)_2AsO(OAg)$.

Alkaloïde.

F. Selmi (1) theilt ein *Verfahren* der *Ermittelung* von *Alkaloïden* mit, das im Princip darauf basirt, daſs die möglichst gereinigten alkoholischen Alkaloïdauszüge in ätherische Lösung verwandelt werden, der Kohlensäureanhydrid und sodann Weinsäure die Alkaloïde entziehen. Andere Basen werden durch Amylalkohol abgeschieden. Er untersuchte weiter, ob das *Atropin* bei einer derartigen Behandlung nicht Zersetzung erfahre und fand, daſs letztere sowohl durch Alkalien als durch Säuren eingeleitet werde,. daſs Barytwasser Tropin, Wein- und Schwefelsäure einen von Tropin verschiedenen Körper, Ammoniak zwei neue Alkaloïde bilde. Auſserdem bespricht Er die sichere Ermittelung des *Atropins* in gerichtlichen Fällen und die Möglichkeit dasselbe von den in faulenden *Leichen* gebildeten Basen,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 153.

deren Er *vier* annimmt, zu *unterscheiden*. Ein Auszug ist nicht gut durchführbar.

A. Moriggia (1) bestätigt, dafs das Stas-Otto'sche *Verfahren* bei Untersuchung von *Leichen* vollständig anwendbar ist und weist darauf hin, dafs das von Ihnen und Anderen wiederholt erhaltene Leichenalkaloïd (2) bei mehrmaliger Wiederholung des genannten Reinigungsverfahrens endlich verschwindet.

E. Rennard (3) empfiehlt zur *Extraction* von *Alkaloïden* aus *Cadavertheilen* sehr schwach sauren (90 bis 94 Proc.) Alkohol und nur bei sehr fettreichen Geweben Wasser anzuwenden. Bei schleimigen, zuckerhaltigen sowie überhaupt viel Wasser enthaltenden Objecten ist es räthlich, mit Aether vermischten Alkohol zu gebrauchen. Jede Filtration soll erst nach vollständigem Erkalten und Klarwerden der betreffenden Flüssigkeit geschehen.

J. B. Nagelvoort (4) findet die Grenze der *Empfindlichkeit* bei der *Morphinreaction* mit *sulfomolybdäns. Ammon* (bereitet durch Uebergiefsen von zweifach-molybdäns. Ammon mit conc. Schwefelsäure) bei $^{1}/_{1000000}$ Verdünnung. Auf der Stelle wurde die blaue Farbenreaction bei $^{1}/_{100000}$, bei Gegenwart von Milchzucker dieselbe noch bei $^{8}/_{100000}$ wahrgenommen. Die blaue Morphinreaction verschwindet nach einigen Stunden, *Chinin* giebt mit demselben Reagens eine hellgrüne Färbung, die bald verschwindet, *Strychnin*, *Atropin* und *Santonin* keinerlei Veränderung, *Veratrin* eine schmutzig-braune, durch in Blau endlich in's Gelbgrüne übergehende, *Narcotin* eine gelbgrüne, bald verschwindende Färbung. *Brucin* wird roth, nach einiger Zeit gelb gefärbt. Bemerkt mufs werden, dafs das *Reagens* auch für sich, besonders im *Lichte*, nach wenig Stunden blau wird, weshalb es stets frisch bereitet sein mufs.

M. Merck (5) bespricht das Bestreben des *Morphiumacetats*, leicht basisches Salz oder auch freies Alkaloïd abzuschei-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1488 (Corresp.); Gazz. chim. ital. 1876, 319. — (2) Jahresber. f. 1874, 877. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 225. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 249. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 229.

den, und räth, dasselbe zum Gebrauche wo möglich frisch zu bereiten und nicht lange aufzubewahren. Dasselbe zersetzt sich immer, auch bei sorgfältigstem Verschlufs und wird gelb; es giebt dann mit Schwefelsäure keine farblose, sondern eine gelbe Lösung. Merck fügt zu, dafs reines *Morphin* sowie dessen *Salze* in Schwefelsäure gelöst beim *längeren Stehen*, besonders wenn erwärmt wurde, eine leicht violettrothe Färbung annehmen.

M. Mourrut (1) erhielt durch Neutralisation von *Coniin* mit Bromwasserstoffsäure ein in farblosen prismatischen Nadeln krystallisirendes *Bromhydrat*, das sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform löslich ist. Es ist nicht hygroskopisch, ist geruch- und fast geschmacklos, wird am Lichte roth, hält sich aber unverändert im Dunkeln. Zwischen den Fingern gerieben riecht es nach Coniin. Es schmilzt bei etwa 100°. Zur Darstellung desselben soll möglichst weifses Alkaloïd genommen werden, da sonst die Reinigung mit sehr grofsem Verlust verknüpft ist.

E. Harnack (2) beschreibt ein dem *Muscarin* sehr ähnliches, doch unwirksames Alkaloïd, das mit jenem in den Fliegenschwämmen vorkommt und von Ihm *Amanitin* genannt wird. Die *Trennung* derselben geschieht, indem das Gemenge der Chlorhydrate auf Papier gebracht wird, das das leichter zerfliefsliche Muscarinsalz einzieht, während die Amanitinverbindung erhalten bleibt. Die Wiederholung dieses Verfahrens liefert letztere rein, das Muscarin wird als Golddoppelsalz von dem entsprechenden, in Wasser schwerer löslichen Amanitinsalze befreit. Das *Muscaringolddoppelsalz* hat die Formel $C_5H_{14}NO_2Cl + AuCl_3$, sein *Platinsalz* ist $(C_5H_{14}NO_2Cl)_2 + PtCl_4 + 2 H_2O$, das freie Muscarin ist also mit dem Betaïn (3) isomer. Es bildet unregelmäfsige zerfliefsliche, alkalisch reagirende Krystalle, giebt mit Kohlensäure ein alkalisches, mit stärkeren Säuren neutral rea-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 23. — (2) Chem. Centr. 1876, 560 aus Arch. f. exp. Pathol. 4, 168; Med. C. Bl. 14, 268. — (3) Jahresber. f. 1875, 784, 828.

in Rede stehenden Reaction scheint abhängig zu sein von dem an die Sulfogruppe gebundenen Amidrest; 3) der Sauerstoff der Gruppe SO_2NH_2 kann durch Chlor nicht ersetzt werden. — *Benzolsulfanilid* und *Phosphorpentachlorid* wirken bei etwa 100° nach dieser Gleichung aufeinander ein :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + HCl + C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl.$$

Das so erhaltene *Benzolsulfomonochloranilid* kann durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, oder besser der Benzollösung mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol in bei 120 bis 121° schmelzenden, prachtvollen Krystallen erhalten werden. Aus Aether krystallisirt es in Pyramiden. Mit Salzsäure zersetzt liefert es *Monochloranilin* vom Schmelzpunkt 70° :



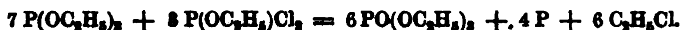
$$C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl + H_2O + HCl = C_6H_5SO_3H + NH_2C_6H_4Cl + HCl.$$

Es läfst sich auch synthetisch darstellen aus *Monochloranilin* und *Benzolsulfochlorid.* Das isomere *Chlorbenzolsulfanilid,* $C_6H_4ClSO_2NHC_6H_5$, aus *Parachlorbenzolsulfochlorid* und *Anilin* erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, die bei 104° schmelzen. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzolsulfochloranilid fast nicht ein; eben so wenig setzt es sich mit *Benzolsulfotoluid* um. Letzterer Körper, aus dem Benzolsulfochlorid und festem Toluidin erhalten, krystallisirt schön und schmilzt bei 120°. — Wallach und Huth bestätigen die Angaben von Limpricht und Uslar über Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzamid* und auf *Cyanbenzolsulfamid* (1). Die letztere Reaction verläuft wohl analog den von Kekulé und Barbaglia (2) und von Königs (3) aufgefundenen Umsetzungen. Die Zusammensetzung phosphorhaltiger Zwischenproducte konnte nicht festgestellt werden.

(1) Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Jahresber. f. 1872, 585. — (3) Jahresber. f. 1874, 672.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

E. Chambon (1) erhielt durch 18 stündiges Erhitzen von 10 Thl. *Phosphorigsäureäther und* 16·3 Thl. *Phosphorchlorid* am Rückflufskühler auf dem Wasserbad unter Abscheidung von Phosphor und Entwickelung von Chloräthyl Phosphorchlorür und *Phosphoroxäthylchlorid* $P(OC_2H_5)Cl_2$ vom Siedepunkt 117°. Bei 200° entwickelte sich aus dem Rohproduct Phosphorwasserstoff. — 15 Thl. Phosphorigsäureäther und 13·5 Thl. *Phosphoräthoxylchlorid* wirken schon bei 90° nach der Gleichung aufeinander ein :



$$7\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO(OC_2H_5)_3 + 4\,P + 6\,C_2H_5Cl.$$

Phosphorige Säure und Phosphorigsäureäthyläther reagiren auch bei 200° nicht aufeinander. Dagegen setzen sich phosphorige Säure und Phosphoroxäthylchlorid (10 Thl., 27 Thl.) schon bei 60° langsam nach dem Schema um :



$$3\,P(OC_2H_5)Cl_2 + 7\,P(OH)_3 = 6\,PO_4H_3 + 4\,P + 3\,C_2H_5Cl + 3\,ClH.$$

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür verhalten sich indifferent gegen einander; ersteres zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht. Phosphoräthoxylchlorid zerfällt unter gleichen Umständen in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid. — *Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid* vereinigen sich bei 110° zu *Phosphoroxyäthoxylchlorid* :



$$PO(OC_2H_5)_3 + 2\,POCl_3 = 3\,PO(OC_2H_5)Cl_2.$$

A. Michaelis (2) veröffentlicht Seine Untersuchungen über *Phosphorverbindungen* (3) in ausführlicher Abhandlung, in welcher Er auch detaillirte Beschreibungen und Abbildungen der von Ihm zur Darstellung des *Phosphenylchlorids* benutzten Apparate giebt.

Wird, nach A. Michaelis und H. Köhler (4), mit Phos-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med u. Naturw. [2] 3, zweites Supplementheft, 97. — (2) Ann. Chem. 181, 265. — (3) Jahresber. f. 1873, 826; f. 1874, 226, 853, 855; f. 1875, 176, 748 bis 751, 753. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 519.

in Rede stehenden Reaction scheint abhängig zu sein von dem an die Sulfogruppe gebundenen Amidrest; 3) der Sauerstoff der Gruppe SO_2NH_2 kann durch Chlor nicht ersetzt werden. — *Benzolsulfanilid* und *Phosphorpentachlorid* wirken bei etwa 100° nach dieser Gleichung aufeinander ein :



$$C_6H_5SO_2NHC_6H_5 + PCl_5 = PCl_3 + HCl + C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl.$$

Das so erhaltene *Benzolsulfomonochloranilid* kann durch Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, oder besser der Benzollösung mit Petroleumäther und wiederholte langsame Krystallisation aus Benzol in bei 120 bis 121° schmelzenden, prachtvollen Krystallen erhalten werden. Aus Aether krystallisirt es in Pyramiden. Mit Salzsäure zersetzt liefert es *Monochloranilin* vom Schmelzpunkt 70° :



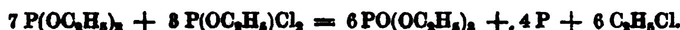
$$C_6H_5SO_2NHC_6H_4Cl + H_2O + HCl = C_6H_5SO_3H + NH_2C_6H_4Cl + HCl.$$

Es läfst sich auch synthetisch darstellen aus *Monochloranilin* und *Benzolsulfochlorid.* Das isomere *Chlorbenzolsulfanilid,* $C_6H_4ClSO_2NHC_6H_5$, aus *Parachlorbenzolsulfochlorid* und *Anilin* erhalten, bildet nadelförmige Krystalle, die bei 104° schmelzen. — Phosphorpentachlorid wirkt auf Benzolsulfochloranilid fast nicht ein; eben so wenig setzt es sich mit *Benzolsulfotoluid* um. Letzterer Körper, aus dem Benzolsulfochlorid und festem Toluidin erhalten, krystallisirt schön und schmilzt bei 120°. — Wallach und Huth bestätigen die Angaben von Limpricht und Uslar über Einwirkung von *Phosphorpentachlorid auf Sulfobenzamid* und auf *Cyanbenzolsulfamid* (1). Die letztere Reaction verläuft wohl analog den von Kekulé und Barbaglia (2) und von Königs (3) aufgefundenen Umsetzungen. Die Zusammensetzung phosphorhaltiger Zwischenproducte konnte nicht festgestellt werden.

(1) Jahresber. f. 1858, 275. — (2) Jahresber. f. 1872, 585. — (3) Jahresber. f. 1874, 672.

Organische Phosphor- und Arsenverbindungen.

E. Chambon (1) erhielt durch 18 stündiges Erhitzen von 10 Thl. *Phosphorigsäureäther und* 16·3 Thl. *Phosphorchlorid* am Rückflufskühler auf dem Wasserbad unter Abscheidung von Phosphor und Entwickelung von Chloräthyl Phosphorchlorür und *Phosphoroxäthylchlorid* $P(OC_2H_5)Cl_2$ vom Siedepunkt 117°. Bei 200° entwickelte sich aus dem Rohproduct Phosphorwasserstoff. — 15 Thl. Phosphorigsäureäther und 13·5 Thl. *Phosphoräthoxylchlorid* wirken schon bei 90° nach der Gleichung aufeinander ein :



$$7\,P(OC_2H_5)_3 + 3\,P(OC_2H_5)Cl_2 = 6\,PO(OC_2H_5)_3 + 4\,P + 6\,C_2H_5Cl.$$

Phosphorige Säure und Phosphorigsäureäthyläther reagiren auch bei 200° nicht aufeinander. Dagegen setzen sich phosphorige Säure und Phosphoroxäthylchlorid (10 Thl., 27 Thl.) schon bei 60° langsam nach dem Schema um :



$$3\,P(OC_2H_5)Cl_2 + 7\,P(OH)_3 = 6\,PO_4H_3 + 4\,P + 3\,C_2H_5Cl + 3\,ClH.$$

Phosphoräthoxylchlorid und Phosphorchlorür verhalten sich indifferent gegen einander; ersteres zersetzt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 165° in Chloräthyl, Phosphor, Phosphorchlorür und Phosphorsäureanhydrid. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt das Sonnenlicht. Phosphoräthoxylchlorid zerfällt unter gleichen Umständen in Chloräthyl, Phosphoroxychlorid und Phosphorsäureanhydrid. — *Phosphorsäureäther und Phosphoroxychlorid* vereinigen sich bei 110° zu *Phosphoroxyäthoxylchlorid* :



$$PO(OC_2H_5)_3 + 2\,POCl_3 = 3\,PO(OC_2H_5)Cl_2.$$

A. Michaelis (2) veröffentlicht Seine Untersuchungen über *Phosphorverbindungen* (3) in ausführlicher Abhandlung, in welcher Er auch detaillirte Beschreibungen und Abbildungen der von Ihm zur Darstellung des *Phosphenylchlorids* benutzten Apparate giebt.

Wird, nach A. Michaelis und H. Köhler (4), mit Phos-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] **3**, zweites Supplementheft, 97. — (2) Ann. Chem. **181**, 265. — (3) Jahresber. f. 1873, 826; f. 1874, 226, 853, 855; f. 1875, 176, 748 bis 751, 753. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 519.

phorsäureanhydrid getrockneter *Bromwasserstoff* in siedendes *Phosphenylchlorid* geleitet, so wird derselbe fast vollständig absorbirt, während Ströme von Salzsäure, die Benzol mit fortreifsen, entweichen. Im Reactionsgefäfse scheiden sich nicht unbedeutende Mengen von Phosphor aus. Das nach Sättigung mit Bromwasserstoff im Kohlensäurestrom rectificirte Product besteht wesentlich aus *Phosphenylbromid* $C_6H_5PBr_2$, und aus geringen Mengen von Phosphorchlorür, Phosphorbromür und Monobrombenzol. Phosphenylbromid wird durch Erhitzen auf 250 bis 300° im geschlossenen Rohr vom Phosphor, der sich als amorpher mit scharlachrother Farbe ausscheidet, getrennt. Es ist eine farblose, bei 255 bis 257° siedende Flüssigkeit, die sehr leicht gelb wird und im Sonnenlicht unter Ausscheidung eines rothen Körpers sich trübt. Mit Wasser zersetzt sich das Bromid in Bromwasserstoff, *phosphenylige Säure* und *Phenylphosphin*; letzteres war nur durch den Geruch nachzuweisen. Das Phosphenylbromid enthält immer etwas *Diphenyl*, welches sich beim Zersetzen des Bromids durch Wasser abscheidet. — Phosphenylbromid wurde auch durch Einwirkung von *Phosphorbromür auf Quecksilberdiphenyl* erhalten; das so dargestellte Bromid war frei von Diphenyl. Die Ausbeute dieser Methode ist eine geringe. — *Phosphenyltetrabromid* $C_6H_5PBr_2, Br_2$ bildet sich unter starker Wärmeentwicklung durch directe Vereinigung der Componenten. Es ist eine gelbrothe, an der Luft stark rauchende Masse, die sich mit Wasser in Bromwasserstoff und *Phosphenylsäure* zersetzt. Es sublimirt in gelbrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°. Mit Brom verbindet es sich zu *Phosphenylhexabromid* $C_6H_5PBr_6$. Dieses zerfällt mit Wasser in Brom, Bromwasserstoff und Phosphenylsäure. Es sublimirt bei 110° in dunkelrothen Nadeln.

A. Michaelis und E. Benzinger (1) fanden, dafs *Phosphenylsäure* beim Erhitzen *mit Natronkalk* unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure und Benzol sich spaltet. *Nitrophos-*

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 517.

phenylsäure, ähnlich behandelt, liefert Phosphorsäure und *Nitrobenzol*, welches letztere durch glühenden Natronkalk zum gröfsten Theil in *Anilin* verwandelt wird. — Beim Schmelzen von Phosphenylsäure und von Nitrophosphenylsäure wurde im ersten Fall als nicht flüchtiges Product nur Phosphorsäure, im zweiten Fall auch ein rother stickstoffhaltiger Körper erhalten.

Nach A. Michaelis und E. Benzinger(1) scheidet sich bei der Reduction von *Nitrophosphenylsäure* durch Zinn und Salzsäure anfangs und vorübergehend voluminöses gelbes nitrophosphenyls. Zinn aus. Die nach beendigter Reduction von Zinn befreite Flüssigkeit hinterläfst beim Eindampfen eine rothe zähe Masse, aus der durch Waschen mit Alkohol die zweibasische *Amidophosphenylsäure* $C_6H_4(NH_2)PO(OH)_2$ als grauweifses Pulver erhalten wird. Letztere Säure, aus heifsem Wasser umkrystallisirt, bildet feine weifse Nadeln, die sich schwer in Alkohol, nicht in Aether lösen. 100 Thl. Wasser lösen von ihr bei 20° 0·43, bei 100° 0·52 Thl. Bei 280° färbt sich die Amidosäure unter Zersetzung blaugrün; das Zersetzungsproduct löst sich leicht in Wasser. Mit Natronkalk erhitzt liefert die Säure Anilin und Phosphorsäure. Ein Chlorhydrat läfst sich nicht darstellen; auf Zusatz von Chlorkalk färbt sich die salzs. Lösung bleibend roth. — *Amidophosphenyls. Silber* $C_6H_4(NH_2)PO_3Ag_2$, gelbweifs, löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammoniak. Das *Kupfersalz* $C_6H_6NPO_3Cu$ ist ein blaugrünes, in Essigsäure lösliches, das *Bleisalz* $C_6H_6NPO_3Pb$ ein weifses amorphes Pulver. — Wird eine nicht zu verdünnte Lösung von Nitrophosphenylsäure mit Natriumamalgam reducirt, so färbt sie sich roth; die sich ausscheidenden fast farblosen Nadeln von amidophosphenyls. *Natrium* vermehren sich auf Zusatz von Alkohol zu der Flüssigkeit. — Wird eine Lösung von Amidophosphenylsäure in heifser Salpetersäure anhaltend mit salpetriger Säure behandelt und dann eingeengt, so scheidet sich *salpeters. Diazophosphenylsäure* $C_6H_4N_2O_3PO_3H_2 + 3H_2O$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 518.

als gelber krystallinischer Körper ab. Aus Salpetersäure wiederholt umkrystallisirt bildet diese Säure weiſse Prismen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen. Sie schmilzt bei 188°; höher erhitzt explodirt sie unter Feuererscheinung. Bei 130° giebt sie 2 Mol. Wasser ab; das dritte verliert sie unter Zersetzung. Ihre wässerige Lösung giebt keine Reaction auf Salpetersäure, wohl aber nach Zusatz von Natronlauge; es bildet sich dann, vorzüglich beim Kochen und unter Rothfärbung der Flüssigkeit und ohne daſs sich Stickgas entwickelt, salpeters. und wahrscheinlich diazophosphenyls. Natron. Die *Salze* der starken zweibasischen salpeters. Diazophosphenylsäure sind gelb oder roth gefärbt. Das *Kali*salz $C_6H_4N_2O_3PO_3K_2 + H_2O$ bildet gelbe Nadeln; es ist schwer löslich in Alkohol. Das *Baryt*salz $C_6H_4N_2O_3PO_3Ba + 3H_2O$ krystallisirt in rothen, explosiven Nadeln, welche bei 130° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Silber*salz $C_6H_4N_2O_3PO_3Ag_2$ besteht aus einem rothen, in Wasser wenig löslichen amorphen Pulver.

Nach H. Köhler und A. Michaelis (1) löst sich *Schwefel* in *Phosphenylchlorid* zunächst ohne Reaction leicht auf; beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkler und plötzlich erfolgt unter heftigem Aufkochen, bei gröſseren Mengen unter Feuererscheinung, die Verbindung beider Substanzen. *Phosphenylsulfochlorid* $C_6H_5PSCl_2$ ist eine farblose Flüssigkeit und siedet bei 270° unter partieller Zersetzung; bei 130 mm Druck liegt ihr Siedepunkt bei 205°; ihr spec. Gew. bei 13° ist 1·376; der Geruch derselben ist in der Kälte aromatisch, in der Wärme stechend. Phosphenylsulfochlorid raucht an der Luft nur schwach; durch Wasser wird es erst bei längerem Kochen zersetzt in Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und *Phosphenylsäure*. Concentrirte Kalilauge greift das Chlorid unter heftiger Reaction an, verdünnte erst bei längerem Kochen. Wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so bleibt Chlorkalium ungelöst, während ein in kleinen Nadeln krystal-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1053.

lisirendes Salz von wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_6H_5PS(OK)_2$ in Lösung geht. Die alkoholische Lösung nimmt bei stärkerer Concentration einen Mercaptan ähnlichen Geruch an. Das entsprechende Bleisalz ist ein weifser Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelblei schwärzt. Wird das in Wasser suspendirte Bleisalz mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bilden sich Schwefelblei, Phosphenyl- und phosphenylige Säure und in geringer Menge ein bei 70° schmelzender Kohlenwasserstoff (Diphenyl?). — *Thiophosphenylsäureäthyläther* $C_6H_5PS(OC_2H_5)_2$, durch Auflösen des Chlorids in Alkohol erhalten, ist ein farbloses oder schwach gelbes Oel, welches schwach aromatisch riecht und sich beim Destilliren zersetzt. Es ist in Wasser unlöslich und wird nicht davon zersetzt. *Thiophosphenylsäurephenyläther* $C_6H_5PS(OC_6H_5)_2$ ist eine dicke, auch in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit.

Nach J. Hanimann (1) liefern *Dimethylanilin und Phosphorchlorür* beim Erhitzen auf 160° Chlormethyl und das *Chlorhydrat* einer Base $PH_{30}N_3C_{24} = P\left(C_6H_4N{CH_3 \atop CH_3}\right)_3$, welches durch Auskochen mit Wasser von Dimethylanilin getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol weifs und krystallinisch erhalten werden kann. Mit rauchender Salzsäure über 160° erhitzt spaltet dasselbe Chlormethyl ab.

W. Kelbe (2) erhitzte *Quecksilberdinaphtyl* mit überschüssigem *Phosphorchlorür* auf 200° im geschlossenen Rohr und erhielt bei der Destillation der von dem krystallinischen, mit Phosphorchlorür ausgewaschenen Rückstand (Quecksilbernaphtylchlorid und Sublimat) getrennten Flüssigkeit neben Phosphorchlorür eine bei 250° siedende ölige Flüssigkeit. In diese wurde Chlor bis zum Festwerden der Masse eingeleitet; das so erhaltene Chlorid ($C_{10}H_7PCl_4$) zersetzte sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung in Salzsäure und *Naphtylphosphinsäure*. Diese, $C_{10}H_7PO(OH)_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 845 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1051.

in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 190°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht die Säure zuerst in eine glasige Masse über, aus welcher an feuchter Luft Naphtylphosphinsäure regenerirt wird, dann zerfällt sie unter Abscheidung von Kohle in Naphtalin und Metaphosphorsäure. Das Silbersalz $C_{10}H_7PO_3Ag_2$ ist ein weifser, am Licht dunkelnder Körper, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst.

A. Michaelis (1) zeigt, dafs *Arsenchlorür*, von dem immer das 3 bis 4-fache der theoretischen Menge angewandt wurde, und *Quecksilberdiphenyl* schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung und Bildung von *Diphenylarsenchlorür* $(C_6H_5)_2AsCl$, *Phenylarsenchlorür* $C_6H_5AsCl_2$ und Quecksilberchlorid auf einander einwirken. Durch einstündiges Erhitzen des Gemenges wird die Reaction beendet. Die vom Sublimat abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation die erwähnten Arsenverbindungen. *Phenylarsenchlorür* ist eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, die bei 252 bis 255° siedet. An der Luft raucht sie nur schwach. Die ersten Destillationen dieser Substanz liefern ein durch Abscheidung von wahrscheinlich *Triphenylarsen* sich trübendes Präparat. Wurde Phenylarsenchlorid mit Hülfe roth gefärbten Arsenchlorürs dargestellt, so färbt es sich beim Aufbewahren intensiv blau. In der Wärme hat es einen scharfen Geruch; die Haut wird durch dasselbe stark geätzt. Wasser greift Phenylarsenchlorid nicht an; durch Alkalien wird es wohl in das Salz $C_6H_5As(OK)_2$ übergeführt. Dieses Salz, welches in absolutem Alkohol löslich ist, geht beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wieder in Phenylarsenchlorid über. — *Phenylarsentetrachlorid* $C_6H_5AsCl_4$, aus voriger Verbindung durch Einleiten von Chlor und Entfernen des überschüssigen Chlors durch Kohlensäure erhalten, ist eine Flüssigkeit, die mit Wasser unter lebhafter Reaction wie es scheint zuerst in ein festes Oxychlorid, dann in *Monophenylarsinsäure* $C_6H_5AsO(OH)_2$ sich umsetzt. Diese bildet lange

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1566.

weiſse, in Wasser leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168°. Das *monophenylarsins. Silber* $C_6H_5AsO(OAg)_2$ ist ein in Wasser schwer, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslicher weiſser Niederschlag. — *Diphenylarsenchlorür* (*Phenylkakodylchlorid*) bildet eine über 360° siedende, schwere, geruchlose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und von Wasser nicht angegriffen wird. Durch Addition von Chlor entsteht aus dieser Verbindung *Diphenylarsentrichlorid (Phenylkakodyltrichlorid)* $(C_6H_5)_2AsCl_3$, welches gelbe, bei 174° schmelzende Krystalle bildet. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht aus dem Trichlorid *Diphenylarsinsäure (Phenylkakodylsäure)* $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, welche in feinen, bei 174° schmelzenden Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist diese Säure schwer, in heiſsem leicht löslich. Ihr Silbersalz, ein in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, hat die Formel $(C_6H_5)_2AsO(OAg)$.

Alkaloïde.

F. Selmi (1) theilt ein *Verfahren* der *Ermittelung* von *Alkaloïden* mit, das im Princip darauf basirt, daſs die möglichst gereinigten alkoholischen Alkaloïdauszüge in ätherische Lösung verwandelt werden, der Kohlensäureanhydrid und sodann Weinsäure die Alkaloïde entziehen. Andere Basen werden durch Amylalkohol abgeschieden. Er untersuchte weiter, ob das *Atropin* bei einer derartigen Behandlung nicht Zersetzung erfahre und fand, daſs letztere sowohl durch Alkalien als durch Säuren eingeleitet werde, daſs Barytwasser Tropin, Wein- und Schwefelsäure einen von Tropin verschiedenen Körper, Ammoniak zwei neue Alkaloïde bilde. Auſserdem bespricht Er die sichere Ermittelung des *Atropins* in gerichtlichen Fällen und die Möglichkeit dasselbe von den in faulenden *Leichen* gebildeten Basen,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 153.

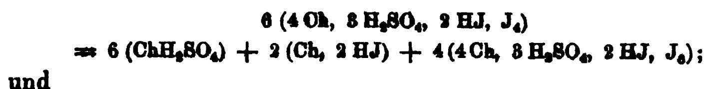
L. Philips (1) hat *Theobrominsilber mit Jodäthyl* 24 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt; das gebildete Jodsilber wird mit Alkohol ausgezogen und dieser Alkohol verdunstet. Die so erhaltenen Krystalle krystallisirt man aus heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Sie bestehen aus *Aethyltheobromin* $C_9H_{12}N_4O_2$. Ihre wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag der Zusammensetzung $C_7H_6Ag(C_2H_5)N_4O_2$. Sie schmelzen über 270° und sublimiren unzersetzt. Ihre Lösung hinterläfst, wie die des Caffeïns, beim Verdunsten mit Chlorwasser einen bräunlichen Flecken, welcher sich in Ammoniak mit rosenrother Farbe löst. Aethyltheobromin ist eine schwache Base; mit Salzsäure und Salpetersäure liefert es krystallisirbare Verbindungen.

J. C. Bernelot Moens (2) beschreibt ein Verfahren, die *Chinaalkaloïde* zu *bestimmen*, welches einen Auszug nicht gestattet. Er hebt hervor, dafs mit wechselndem Gehalt der Chinarinden der Gang jeder genauen Analyse modificirt werden mufs.

S. M. Jörgensen (3) liefert in Fortsetzung Seiner früheren (4) Arbeiten über die *Superjodide* der *Alkaloïde* eine Untersuchung des *Herapathits* und ähnlicher Acidperjodide. A. Chininverbindungen. I. *Herapathit* $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2, 3\,H_2SO_4, 2\,HJ, J_4 + x\,H_2O$ (5), entsteht beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in Essigsäure, Zusatz von Weingeist, Erwärmen bis zum Sieden und Eintragen einer unzureichenden Jodmenge; durch Zersetzung der Chininverbindung (5); am einfachsten und in fast theoretischer Menge erhält man ihn beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in der berechneten Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit viel Weingeist bis zum Sieden, Versetzen mit den berechneten Mengen Jodwasserstoff und Jod und langsames Erkaltenlassen. Die physikalischen Eigenschaften hat Jörgensen im Ganzen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1808. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 24. — (3) J. pr. Chem. [2] 14, 213 und 356. — (4) Jahresber. f. 1869, 714; f. 1870, 814; f. 1871, 767. — (5) Der Wassergehalt beträgt wahrscheinlich 6 Mol.

den Angaben Herapath's (1) entsprechend gefunden. Der Herapathit enthält unverändertes Chinin, ein Drittel seines Gesammtjods ist als Jodwasserstoff zugegen, zwei Drittel sind in freierem Zustand gebunden, was Jörgensen durch eine Reihe von Versuchen nachweist. Mit Wasser zersetzt er sich unter Abscheidung von Chinindisulfat, Dihydrojodchinin und jodreicheren Verbindungen, so nach den Gleichungen :



$$6\,(4\,Ch,\ 3\,H_2SO_4,\ 2\,HJ,\ J_4) = 6\,(ChH_2SO_4) + 2\,(Ch,\ 2\,HJ) + 4\,(4\,Ch,\ 3\,H_2SO_4,\ 2\,HJ,\ J_6);$$

und



$$3\,(4\,Ch,\ 3\,H_2SO_4,\ 2\,HJ,\ J_4) = 6\,(ChH_2SO_4) + Ch,\ 2\,HJ + 5\,Ch,\ 3\,H_2SO_4,\ 4\,HJ,\ J_{12}.$$

Mit Quecksilber geschüttelt, nimmt er 2 At. desselben auf und geht in ein Quecksilberjodiddoppelsalz der Formel $3\,Ch,\ 2\,H_2SO_4,\ 2\,HJ,\ 2\,HgJ_2$ über, das mikroskopische dünne haarförmige Nadeln, aus Weingeist krystallisirt schön doppelt-brechende rhombische Tafeln bildet, während gleichzeitig Chinin, Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Lösung gehen. Der Herapathit nimmt 2 Mol. Thalliumjodür auf und bildet ein in gelben Blättern ähnlich dem Quecksilbersalz krystallisirendes Thalliumdoppelsalz. Für den Herapathit giebt Jörgensen die Lagerungsformel : J_2, JH, Ch, HSO_4, H, Ch, H, SO_4H, Ch, HSO_4H, ChHJ, J_2; daſs derselbe, wie unzweifelhaft nachgewiesen wurde, J als JH besitzt, erklärt sich durch die Einwirkung von J auf Alkohol, bei der, wie Jörgensen neuerdings nachweist, zumal bei erhöhter Temperatur reichlich Jodwasserstoff gebildet wird. — II. Jörgensen hat auch eine Reihe von anderen Chininperjodidsulfaten dargestellt, die alle durch Einwirkung von Jod auf in heiſsem Weingeist gelöstes Chininsulfat resp. Disulfat entstehen, sich oft gleichzeitig bilden und theilweise beim Umkrystallisiren in einander übergehen. Die complicirten Verhältnisse der Darstellungsmethoden lassen deren auszugsweise Beschreibung nicht zu. — 1) $3\,C_{20}H_{24}N_2O_2,\ 6\,H_2SO_4,\ 4\,HJ,\ J_{10}$, bildet

(1) Jahresber. f. 1852, 147, 581; f. 1855, 150.

dünne rhombische Blätter, die in Wasser metallglänzend und olivengrau erscheinen, in weingeistiger Lösung mit Quecksilber geschüttelt etwas Quecksilberjodür und ein Doppelsalz liefern. Optisches Verhalten : ∥ ∞$\bar{P}$∞ schwarz-violett bis indigblau + farblos. — 2) 4 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 3 H_2SO_4, 2 HJ, J_6 + 2 H_2O, erscheint in langen flachen broncegelben Nadeln oder Tafeln, deren optisches Verhalten ∥ ∞$\bar{P}$∞ undurchsichtig + gelb bis olivengelb ist. Das Verhalten gegen Quecksilber ist gleich wie bei 1). Das Thalliumdoppelsalz bildet kaliumdichromatrothe grofse Krystalle. — 3) 8 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 6 H_2SO_4, 4 HJ, J_{14}, 4 H_2O, broncegelbe Nadeln, dem vorigen Salz sehr ähnlich, optisches Verhalten ∥ ∞$\bar{P}$∞ undurchsichtig + röthlich gelb. — 4) 2 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SO_4, 2 HJ, J_2, rothe diamantglänzende Nadeln, die sehr leicht zersetzlich sind, gegen polarisirtes Licht ein sehr schwaches Absorptionsvermögen besitzen. — 5) 2 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SO_4, 2 HJ, J_4, mit dem Herapathit isomorph, erscheint im reflectirten Licht dunkel-olivengrün, im durchfallenden braun. Optisches Verhalten ∥ ∞P∞ purpurbraun + grünlich-gelb. Aus Weingeist umkrystallisirt geht es in Herapathit über, mit Quecksilber geschüttelt liefert es kein Quecksilberjodür, wohl aber Quecksilberdoppelsalz, das mit dem des Herapathits vielleicht identisch ist. Das Thalliumdoppelsalz bildet lange zinnoberfarbige Nadeln. — 6) 2 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SO_4, 2 HJ, J_8; diamantglänzende schwarze Nadeln und Blätter mit grünlichem Reflex, oft 5 cm lang. Optisches Verhalten ∥ ∞P∞ bis undurchsichtig braun + heller. Aus Weingeist krystallisirt liefert es ein schwarzes krystallinisches Pulver. — III. Aufser den bisher angeführten Superjodiden erhielt Jörgensen noch solche der allgemeinen Formel : 3 Ch, 2 H_2SO_4, 2 HJ, J_n, die nur schwierig rein erhalten werden können. Die Verbindung 3 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 H_2SO_4, 2 HJ, J_8, erscheint in äufserst feinen schwarzen, am Rande blau durchscheinenden Nadeln, die 3 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 H_2SO_4, 2 HJ, J_5, H_2O in olivengrauen, trocken schwarzen Rosetten, das Salz 3 $C_{20}H_{24}N_2O_2$, 2 HJ, J_8, das Jörgensen nur ein einzigesmal darstellen konnte, in olivengrünen Nadeln, die das Licht dem Herapathit entgegengesetzt polarisiren. — IV. *Methylchininverbindungen.* Dieselben

werden durch Einwirkung wechselnder Mengen von Jodmethylchinin, Schwefelsäure und Jod in weingeistiger Lösung dargestellt und entstehen auch aus einander. — 1) $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J$, H_2SO_4, J_4, rothbraune Nadeln, optisches Verhalten ‖ der Längsaxe braun bis undurchsichtig + gelb bis braungelb. Beim Schütteln mit Quecksilber entsteht kein Quecksilberjodür, das Quecksilberdoppelsalz erscheint in blafsgelben rectangulären doppelt-brechenden Prismen, bildet übersättigte Lösungen und schmilzt unter siedendem Weingeist. Das Thalliumdoppelsalz krystallisirt in orangegelben diamantglänzenden Tafeln, die doppeltbrechend sind und das polarisirte Licht absorbiren ‖ ∞P orange + hellgelb. — 2) $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J$, H_2SO_4, J_6, braune Blätter, bei sehr langsamer Bildung schwarze Prismen. Quecksilber scheidet Quecksilberjodür ab, das Quecksilber- sowie das Thalliumdoppelsalz, sind mit den vorher beschriebenen Salzen anscheinend identisch. — 3) $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J$, $2\,H_2SO_4$, J_{14}, oblonge, wahrscheinlich rhombische sechsseitige Tafeln, häufig unregelmäfsig gestaltet. Optisches Verhalten ‖ $0P$ klar braun + undurchsichtig. Gegen Quecksilber verhält es sich wie das Salz 2, es giebt auch dieselben Doppelsalze wie jenes. — 4) $4\,C_{20}H_{24}N_2O_2(CH_3)J$, $2\,H_2SO_4$, J_{18}; lange dünne, fast schware Nadeln, grünlich schimmernd, gewöhnlich rechtwinkelig abgeschnitten. Optisches Verhalten ‖ der Längsaxe undurchsichtig + braun, dickere Krystalle sind ganz undurchsichtig. Salze mit 4 Mol. Methylchinin auf 3 Mol. Schwefelsäure konnten nicht dargestellt werden. — V. *Chininmethylchininverbindung.* Es wurde ein in dunkel-chokoladebraunen Warzen anschiefsendes Salz dargestellt, das eine Verbindung von 1 Mol. Herapathit und 1 Mol. erstes Methylchininperjodidsulfat + $2\,H_2O$ ist und leicht in seine Componenten zerfällt. B. *Chinidinverbindungen* (1). 1) $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, H_2SO_4, $2\,HJ$, J_4; centimeterlange granatrothe Nadeln von bläulichem Glanze, bei schnellem Erkalten dünne Blätter, absorbirt kaum polarisirtes Licht. —

(1) Pasteur's Chinidin.

2) $3 C_{20}H_{24}N_2O_2$, $3 H_2SO_4$, $2 HJ$, J_8; olivenbraune rhombische Blätter oder abgeplattete Prismen. Optisches Verhalten ‖ der Längsaxe hell olivengelb + undurchsichtig. Bei längerem Liegen nimmt die Menge des freier gebundenen Jodes ab, ohne dafs der Gesammtjodgehalt sich ändert; ist leicht in die vorige Verbindung überführbar. *Aethylchinidinperjodidsulfat* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2(C_2H_5)J$, H_2SO_4, J_4; dunkelbraune, diamantglänzende Prismen. Optisches Verhalten ‖ dunkler + heller braun. Mit Quecksilber giebt es kein Quecksilberjodür. — C. *Cinchoninverbindungen.* 1) $8 C_{20}H_{24}N_2O$, $6 H_2SO_4$, $6 HJ$, J_{10}, $12 H_2O$; braune wollige Warzen, kaum krystallinisch, leicht zersetzlich. Das Wasser entweicht vollständig erst bei 130°. 2) $4 C_{20}H_{24}N_2O$, $2 H_2SO_4$, $4 HJ$, J_{10}; dünne braune Blätter oder fast schwarze Prismen. Optisches Verhalten ‖ dunkel + hellbraun. 3) $2 C_{20}H_{24}N_2O$. H_2SO_4, $2 HJ$, J_6, wahrscheinlich identisch mit der von Herapath erhaltenen Verbindung (1), erscheint in schwarzen Prismen mit bläulichem Reflex, enthält unverändertes Cinchonin. — D. *Cinchonidinverbindungen* (2). 1) $12 C_{20}H_{24}N_2O$, $9 H_2SO_4$, $8 HJ$, J_{24}, $8 H_2O$; identisch mit Herapath's messinggelbem Salz, krystallisirt in schönen goldgrünen Blättern von Messingglanz. Optisches Verhalten ‖ undurchsichtig, in dünnen Blättern dunkelblau, + hell olivengelb bis farblos, giebt mit Quecksilber dessen Jodür, nebst einem in kleinen warzigen Nadeln anschiefsenden Doppelsalz. 2) $4 C_{20}H_{24}N_2O$, $2 H_2SO_4$, $3 HJ$, J_6, $4 H_2O$; dünne seideglänzende Nadeln von rothgelber bis goldgelber Farbe. Polarisation schwach, ‖ hellgelb + braungelb. Enthält unverändertes Cinchonidin, liefert kein Quecksilberjodür, das Quecksilberdoppelsalz bildet seideglänzende Rosetten von gelblichen Nadeln. 3) $8 C_{20}H_{24}N_2O$, $5 H_2SO_4$, $6 HJ$, J_{12}, $6 H_2O$; dünne olivengrüne, halb metallglänzende Nadeln, die kräftig polarisiren, ‖ fast farblos, + braun, fast undurchsichtig. 4) $2 C_{20}H_{24}N_2O$, H_2SO_4, HJ, J_4, H_2O; kurze dunkelbraune Nadeln, zu Rosetten vereinigt, verliert bei 100° kein Wasser, wohl aber Jod, ersteres entweicht

(1) Jahresber. f. 1858, 367. — (2) Pasteur's Cinchonidin.

bei 110°. Optisches Verhalten ∥ braungelb ⊥ braun bis undurchsichtig. Jörgensen (1) stellte in ganz ähnlicher Weise wie die vorigen Verbindungen ein *Anilinperjodidsulfat*, $6 C_6H_7N$, $3 H_2SO_4$, HJ, J_4 dar, das in rhombischen metallgrünen Blättern erscheint, die im durchfallenden Licht eigenthümlich rothbraunviolett sind, unverändertes Anilin enthalten und leicht zersetzlich sind. Noch unbeständiger ist das dem Anilinsalz sehr ähnliche *Paratoluidinperjodidsulfat*, $6 C_7H_9N$, $3 H_2SO_4$, HJ . J_4. Anilin liefert noch eine analoge Salpetersäure-, das Toluidin eine Phosphorsäureverbindung, die in optischer Beziehung sehr interessant ist.

W. Zorn (2) hält Seine Ansicht (3), die durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Chinaalkaloïde darstellbaren Verbindungen seien dem Chlorcodid analoge Körper, gegenüber dem Einwurf Hesse's (4), sie wären Additionsproducte und Hydrochlorverbindungen, aufrecht. Zorn hat Seine Versuche bezüglich des Chinidins mit von Hesse selbst als Conchinin bezeichnetem Materiale wiederholt und bestätigt gefunden, daſs durch Einwirkung bei — 17° gesättigter Salzsäure bei 150° eine sehr schwer lösliche Verbindung, *das saure salzs. Chlorchinidid*, entsteht, die der Formel $C_{20}H_{23}Cl . N_2O$, 2 HCl entspricht und die mit Ammoniak zersetzt eine chlorhaltige amorphe Base liefert, die in verdünntem Ammoniak löslich ist, aus alkoholischer Lösung durch Wasser als gelbe, anscheinend krystallinische, etwas zersetzte Masse niederfällt. Der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag muſs zuvor über Schwefelsäure getrocknet werden, da er sich sonst bei 100° zersetzt. Auſserdem wendet Er sich gegen die von Hesse geübte wiederholte Namensänderung einzelner Chinaalkaloïde.

O. Hesse (5) unterwarf die *Verbindungen* von *Schwefelcyanwasserstoff* mit den wichtigeren *Chinaalkaloïden* einer Untersuchung. Die neutralen Salze wurden durch Zusatz von Rho-

(1) J. pr. Chem. [2] **14**, 384. — (2) J. pr. Chem. [2] **14**, 279. — (3) Jahresber. f. 1873, 798. — (4) Jahresber. f. 1874, 867. — (5) Ann. Chem. **181**, 48.

dankalium zur erwärmten Lösung des betreffenden Chlorhydrates, je nach Concentration und Menge des Fällungsmittels als allmählich erstarrende Oele oder direct krystallisirt erhalten; sie sind mit Ausnahme des Conchininsalzes in kochendem Wasser und in heifsem Alkohol leicht löslich. Die sauren Salze entstehen bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Rhodankaliumlösung zu den neutralen Salzen. *Neutrales rhodanwasserstoffs. Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCNS + H_2O$, bildet zarte Nadeln, sein Drehungsvermögen ist in Chloroformmischung $(\alpha)D = -129{\cdot}31$; es löst sich bei 20° in 562 Thl. Wasser, fast nicht in Aether. Mit Phenolwasser scheidet es unter vorhergehender Trübung mattweifse Prismen einer Phenolverbindung ab. *Saures rhodanwasserstoffs. Chinin*, $C_{20}H_{24}N_2O_2, 2\,HCNS + {}^1/_2\,H_2O$ (1), bildet Nadeln. *Neutrales rhodanwasserstoffs. Cinchonidin* $C_{20}H_{24}N_2O, HCNS$ krystallisirt in zarten weifsen Prismen, die wasserfrei, bei 20° in 305 Thl. Wasser löslich sind und eine in farblosen Prismen krystallisirende Phenolverbindung geben. Das *saure rhodanwasserstoffs. Cinchonidin* ist ölig. Das *neutrale Conchininsalz* bildet ein weifses Krystallmehl oder Prismen, es ist bei 20° in 1477 Thl. Wasser, schwer auch in kochendem Alkohol und heifsem Wasser löslich. Das *saure Salz* schiefst in gelben Prismen an, die unter Wasser schmelzen und nach $C_{20}H_{24}N_2O . 2\,HCNS + H_2O$ zusammengesetzt sind. *Neutrales Cinchoninsalz* (2) $C_{20}H_{24}N_2O . HCNS$. Es ist wasserfrei, bildet sechsseitige Blättchen oder vierseitige Prismen, und ist bei 20° in 474 Thl. Wasser löslich. Hesse hat bei Untersuchung der von Schrage (3) empfohlenen mikrochemischen Prüfungsmethode der Chinaalkaloïde nach Stoddart (4) dieselbe nicht zuverlässig befunden.

Nach A. J. Cownley (5) enthält das vollkommen unverwitterte *Chininsulfat* $7^1/_2$ Mol. *Wasser*, verliert dasselbe vollständig schon bei 100°, zieht aber der Luft ausgesetzt wieder

(1) Siehe auch Jahresber. f. 1849, 370. — (2) Jahresber. f. 1847 und 1848, 618. — (3) Jahresber. f. 1874, 1021. — (4) Jahresber. f. 1864, 445. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 189.

2 Mol. Wasser an, so wie auch das verwitterte Salz 2 Mol. Krystallwasser enthält.

Derselbe (1) weist nach, dafs *Chinin* auch aus einer Ammonium- oder Eisen*citrat* haltenden Lösung durch *Aether* vollständig extrahirt werden kann.

J. Jobst und O. Hesse (2) haben das schon von S. Cotton (3) beschriebene *phenolschwefels. Chinin* in derselben Weise wie Dieser dargestellt. Die Zusammensetzung desselben fanden Sie gleich $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2$, SO_3, $C_6H_6O + 2\,H_2O$. Das Salz löst sich bei 15° in 680 Thl. Wasser, 74 Thl. 80 volumprocentigem Alkohol; Aether und reines Chloroform lösen es fast nicht, leicht aber eine Mischung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97 volumprocentigem Alkohol. In letzterer Lösung ist $(\alpha)_D = -158{\cdot}83°$. Mit dem *Chininphenolsulfat* ist das aus dem carbols. Chinin des Handels durch Behandlung mit Alkohol darstellbare Salz identisch, ebenso bildet jenes den Hauptbestandtheil des sogenannten *phenylschwefels. Chinins*. — Das *Chininphenolchlorhydrat* krystallisirt beim Erkalten einer mit Phenol versetzten heifsen Lösung von Chininchlorhydrat in Wasser in weifsen Prismen, die aus heifsem Wasser vollkommen rein erhalten werden und nach $2(C_{20}H_{24}N_2O_2,\ HCl) . C_6H_6O + 2\,H_2O$ zusammengesetzt sind. Es löst sich wie das Sulfat leicht in heifsem Wasser und Alkohol, bei 15° aber nur in 101 Thl. Wasser, 4 Thl. 80 volumprocentigem Alkohol, fast nicht in Aether. In 97 volumprocentigem Alkohol ist $(\alpha)_D = -140{\cdot}45°$. Das Chlorhydrat ist auch durch Umsetzung des Sulfats mit Chlorbaryum erhaltbar; auf dieselbe Weise wurde auch ein in weifsen Prismen krystallisirendes *Chininphenolbromhydrat* dargestellt. Die beiden beschriebenen Salze verlieren nur Krystallwasser wenn sie bis 100°, geringe Mengen Phenol wenn sie auf 130, resp. 120° erhitzt werden. Verdünnte Säuren sowie Alkalien zersetzen sie unter Phenolabscheidung, mit Eisenchlorid liefern sie eine gelbliche

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 109. — (2) Ann. Chem. 180, 248; Pharm. J. Trans. [3] 6, 766; N. Rep. Pharm. 25, 210. — (3) Jahresber. f. 1875, 770.

Färbung. Jobst und Hesse glauben, dafs die *Phenolchininsalze* bei *Typhus* z. B. *therapeutisch* angewendet werden könnten, da in ihnen das Phenol wohl seine ätzenden, nicht aber seine heilkräftigen Eigenschaften verloren hat.

O. Hesse (1) sucht nochmals (2) darzuthun, dafs das *Chinidin* von Henry und Delondre (3) nicht Conchinin war. Weiter empfiehlt Er die von Ihm eingeführte Bezeichnung des mit Chinin isomeren *Chinidins*, als *Conchinin*.

Jörgensen (4) erhielt durch Digestion von *Aethylchinidinjodid* mit Wasser und Chlorsilber eine Lösung des neutralen *Chlorids*, deren Verhalten gegen die gewöhnlichen Alkaloïdreagentien Er näher beschreibt.

Nach A. Kopp (5) wird *Monobromcinchonin* $C_{20}H_{23}BrN_2O$ dargestellt, indem salzsaures Cinchonin in verdünntem Alkohol gelöst und mit etwas mehr in Alkohol gelöstem Brom versetzt wird, als die Theorie erfordert. Auf Zusatz von Ammoniak, bis die Rothfärbung einer gelben Platz gemacht, fallen die Krystalle von Monobromcinchonin heraus. Um *Anderthalbbromcinchonin* $C_{40}H_{45}Br_3N_4O_2$ zu erhalten, wird in der Kälte überschüssiges Brom zugesetzt. *Dibromcinchonin* $C_{20}H_{22}BrO$ (6) entsteht beim Kochen des Cinchoninchlorhydrats mit überschüssigem Brom; durch Extrahiren der entstandenen harzartigen Masse mit Alkohol wird es in blätterigen Krystallen erhalten. Alle drei haben keinen genauen Schmelzpunkt, sie zersetzen sich über 230°, resp. 180 und 200°. — Mit alkoholischem Kali und Wasser gekocht, mit Wasser gefällt und wiederholt mit Kali behandelt gehen sie in die Oxyverbindungen über, die durch Eindampfen der mit Kohlensäure gesättigten Lösung, Extrahiren mit Wasser und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol rein erhalten werden. *Monoxycinchonin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$ krystallisirt in Prismen, *Anderthalboxycinchonin* $C_{40}H_{48}N_4O_5$ und *Dioxycinchonin* $C_{20}H_{24}N_2O_3$

(1) Ann. Chem. **185**, 323.— (2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 282. — (3) J. pharm. **19**, 628. — (4) J. pr. Chem. [2] **14**, 368. — (5) Arch. Pharm. [3] **9**, 34. — (6) Von Laurent, Jahresber. f. 1849, 376, in gleicher Weise erhalten.

in federartigen Krystallen. Frisch dargestellt sind sie weifs, an der Luft werden sie gelb. Sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger in Aether, nicht in Wasser, ihre sauren Lösungen zeigen keine Fluorescenz, ihre Salze krystallisiren schwer. Sie sind nicht sublimirbar und bräunen sich bei 205, 208, resp. 220°. Chlorwasser und Ammoniak giebt keine Grün-, Chlorwasser, Ferrocyankalium und Ammoniak keine Rothfärbung, Gerbsäure liefert weifse flockige, Jodjodkalium braune, Platinchlorid gelbe Niederschläge. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur lieferte braune schmierige Massen. Das Drehungsvermögen der drei Oxycinchonine (in Hesse's Chloroformalkoholmischung) ist mit $\alpha j = + 193{\cdot}93^0$, mit $271{\cdot}14^0$ (1) und mit $214{\cdot}34^0$ gefunden worden.

L. Fleury (2) berechnet aus den von Leers (3) und Stahlschmidt (4) veröffentlichten Analysen des *Cinchonidins* die *Formel* $C_{18}H_{22}N_2O$ die übrigens schon von den zwei letztgenannten Forschern aufgestellt worden ist.

O. Hesse (5) untersuchte das wie oben S. 821 beschrieben darstellbare *Cinchonidinphenolsulfat*. Es bildet weifse glänzende geruchlose Prismen der Formel $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, SO_3, $C_6H_6O + 5\,H_2O$, löst sich bei 15° in 425 Thl. Wasser, leicht bei Kochhitze, sowie in heifsem Alkohol, Phenolwasser fällt es aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung. Es färbt sich mit Eisenchlorid schwach dunkelgelb und stimmt im übrigen mit der Chininverbindung überein. Das *Cinchonidinphenolchlorhydrat* $C_{20}H_{24}N_2O$, C_6H_6O, $HCl + H_2O$ bildet weifse körnige Krystalle, die schon bei 100° nebst Krystallwasser Phenol verlieren (10 bis 12 Proc., bei 120° 22 Proc.) und bei 120° sich zersetzen. Von Wasser wird es bei 15° im Verhältnifs 46 : 1 aufgenommen.

(1) Diese Zahl scheint verdruckt zu sein, da Kopp allgemein bemerkt, dafs das Drehungsvermögen der Oxycinchonine geringer als das des Cinchonins ist, das Er selbst mit $\alpha j = + 237{\cdot}80^0$ bestimmte. Vielleicht soll es $171{\cdot}14^0$ heifsen. — (2) Compt. rend. **82**, 268. — (3) Jahresber. f. 1852, 538. — (4) Jahresber. f. 1854, 510; vgl. übrigens Hesse, Jahresber. f. 1868, 749. — (5) Ann. Chem. **181**, 53; N. Rep. Pharm. **25**, 610.

Die sonstige Löslichkeit sowie die übrigen Eigenschaften sind ganz analog wie bei den schon beschriebenen Verbindungen. In 97 volumprocentigem Alkohol ist $\alpha_{(D)} = -124{\cdot}12^{0}$. Ein chlorwasserstoffs. *Phenolcinchonidinplatinchlorid* darzustellen gelang Hesse nicht, dafür aber erhielt Er durch Lösung gleicher Moleküle Cinchonidin und Phenol in verdünntem heifsem Alkohol nach dem Erkalten eine ölige Flüssigkeit, die sich bald in farblose Prismen von *Phenolcinchonidin* umsetzte. Es scheint also, dafs das Phenol in allen Alkaloïdphenolsalzen mit dem Alkaloïd direct verbunden sei. *Conchinin* und *Cinchonin*salze, dann *Chinicin* und *Cinchonicin*salze geben mit *Phenolwasser* nur amorphe, in kaltem Wasser leicht lösliche Fällungen, die bei den zwei erstgenannten schwerer, bei den letzgenannten sowie bei *Chinoïdin*sulfat beziehungsweise sog. Chinin. sulf. amorphum leichter löslich in überschüssigem Phenolwasser sind. *Chinaminsulfat* giebt keine Fällung.

Hesse empfiehlt deshalb Phenolwasser als Reagens für die Chinabasen und umgekehrt.

In einer zweiten Abhandlung (1) beschreibt Er das *Phenolcinchonidin* genauer und findet, dafs es sich in zwei Verhältnissen bilde. Das schon erwähnte *Semiphenolcinchonidin* $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, C_6H_6O ist geruchlos, glasglänzend, luftbeständig, auf 130° erhitzt verliert es aber alles Phenol. In alkoholischer Lösung reagirt es alkalisch und färbt sich mit Eisenchlorid unter Abscheidung von Eisenhydroxyd gelb, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird alles Phenol in Freiheit gesetzt. Verdünnte Säuren scheiden Phenol ab, Salpetersäure löst es farblos, später gelb, schliefslich braunroth. Werden auf 1 Mol. Cinchonidin 2, 3 oder mehrere Moleküle Phenol genommen, so entsteht immer das *Sesquiphenolcinchonidin* $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, $3\,C_6H_6O$, das der Semiverbindung ganz ähnlich ist. Auch dieses wird beim Auflösen in heifsem Alkohol zersetzt; wird etwa die fünffache Menge Alkohol genommen, so krystallisirt

(1) Ann. Chem. 182, 160.

die Semiverbindung heraus, bei weiterem Umkrystallisiren wird endlich reines Cinchonidin erhalten. Mit Schwefelsäure gesättigt läfst seine heifse alkoholische Lösung die Verbindung $2\,C_{20}H_{24}N_2O$, C_6H_6O, $SO_3 + 5\,H_2O$ (1) fallen. Das *Conchinin*, *Cinchonin* und *Chinamin* geben mit *Phenol* keine analogen *Verbindungen*, wohl scheint diefs aber beim *Chinin* der Fall zu sein.

O. Hesse (2) läugnet anfänglich, wie auch schon früher, die Existenz der mit *Aricin* und *Cusconin* bezeichneten Alkaloïde, hält dieselben nach einander bald für diese, bald für jene Substanz und bestätigt endlich deren Individualität. Die sie liefernde Cuscorinde wurde mit Alkohol ausgezogen, das braunrothe, sauer reagirende Extract mit Soda übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser mit concentrirter Essigsäure behandelt. Nach einigem Stehen hat sich Aricinacetat krystallinisch abgeschieden, von dem aus der essigs. Lösung noch ein Theil herausfällt, wenn mit Ammoniak nahezu neutralisirt wird. Die erwärmte (3) von den Krystallen abfiltrirte Flüssigkeit läfst mit Ammoniumsulfat versetzt gelatinöses Cusconinsulfat fallen, das nur durch vorsichtiges Pressen von der Mutterlauge entfernt werden kann, die noch ein amorphes Alkaloïd enthält, das frei von Paricin ist, aber noch etwas Cusconin enthält. Aus der bei 100° 12·9 Proc. Wasser abgebenden Rinde wurden 0·62 Proc. Aricin, 0·93 Proc. Cusconin und 0·16 Proc. der amorphen Base erhalten. Das *Cusconin* $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2\,H_2O$ wurde aus seinem durch Lösen in heifsem Wasser gereinigten Sulfat durch Zersetzen mit Ammoniak, Lösen des entstandenen weifsflockigen Niederschlages in Alkohol, endlich Umkrystallisiren aus Aether in rosettförmig gruppirten Blättchen erhalten. Aus Alkohol oder Aceton schiefst es in dickeren, oft prismenförmigen Krystallen

(1) Ist diefs das S. 823 beschriebene Salz, oder liegt ein Druckfehler vor und wären in obige Formel $3\,C_6H_6O$ einzusetzen? Die Abhandlung stellt diefs nicht klar. — (2) Ann. Chem. **181**, 58; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 742; Ann. Chem. **185**, 296; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 331. — (3) Das Erwärmen bezweckt, die zähe Consistenz zu vermindern und das Filtriren zu ermöglichen.

an, die stets Krystallwasser enthalten, das zum Theil im Exsiccator, völlig bei 80° entweicht. Es löst sich bei 18° in 35 Thl. Aether, leichter in Alkohol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. Es ist schwer in Petroleumäther und Benzol, fast nicht in Wasser und Alkalien löslich. Concentrirte Salpetersäure färbt und löst es dunkelgrün, Schwefelsäure grünlich, beim Erhitzen dunkelbraun. Ammoniummolybdat in verdünnter Schwefelsäure gelöst liefert damit eine dunkelblaue, beim Erhitzen olivengrün, beim Stehen wieder blau werdende Färbung. Mit Chlorkalk und Ammoniak liefert es eine gelbbraune Färbung. Seine sauren Lösungen fluoresciren nicht. Sein Drehungsvermögen ist in Aether $(\alpha)_D = -27 \cdot 11$ bis 26·80°, in 97 volumprocentigem Alkohol $-54 \cdot 32$, in Wasser mit 3 Mol. HCl $-71 \cdot 81°$. Das Cusconin schmilzt bei 110° (uncorr.) zu einer dunkelbraunen, amorph erstarrenden Flüssigkeit, höher erhitzt zersetzt es sich theilweise. Mit 2 Mol. Schwefelsäure auf 130° erhitzt liefert es eine amorphe, mit Ammoniak fällbare, in Aether unlösliche Substanz. Das Cusconin zeigt sehr schwache alkalische Reaction, seine *Salze* sind fast durchgehends amorph, feucht gallertartig, trocken hornähnlich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich; die neutralen reagiren sauer und zeigen sonst wenig Charakteristisches. Die Formel des neutralen Cusconinsulfats wurde bei 100° mit $2\,C_{23}H_{26}N_2O_4$, SO_4H_2 bestimmt, die des amorphen gelben Platindoppelsalzes ist $2(C_{23}H_{26}N_2O_4$, HCl$) + PtCl_4 + 5H_2O$, die des Quecksilberchloridsalzes wahrscheinlich $C_{23}H_{26}N_2O_4$, HCl $+ HgCl_2 + 2H_2O$. Das Jodhydrat schmilzt unter Wasser, doch nicht für sich auf 100° erhitzt. Das Schwefelcyanwasserstoffsalz enthält 2 Mol. Wasser. Das Golddoppelsalz ist gelb, sehr leicht zersetzlich.

Hesse hat für das *Cusconin* die *Empfindlichkeit* einer Reihe von *Fällungsreactionen* bestimmt. — Das *Aricin* $C_{23}H_{26}N_2O_4$, durch Zersetzen des Acetats mit Soda und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhalten, bildet schöne weiße wasserfreie Prismen, die bei 18° in 20 Thl. Aether, 235 Thl. 80 volumprocentigem Alkohol löslich sind, sich in der Kälte sehr leicht in Chloroform, fast nicht in Wasser, in der Hitze sehr

leicht in kochendem Alkohol lösen. Es schmilzt bei 188° (uncorr.), schmeckt schwach adstringirend, nicht bitter. Es ist linksdrehend, in ätherischer Lösung wurde $(\alpha)_D$ mit — 94·73, in alkoholischer (97 volumproc.) mit — 54·09 gefunden. Die salzs. Lösung lenkt nicht ab. Seine Reaction, sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure, molybdäns. Ammon, dann Chlorkalk ist gleich dem des *Cusconins*. Die neutralen Salze des Aricins sind meist krystallisirt, erscheinen aber auch als Gallerte und reagiren schwach sauer; alle Salzlösungen werden mit der Zeit gelb, indem das Aricin amorph wird und beim Erhitzen scheiden sie die Base zum Theile ab. *Chlorwasserstoffs. Aricin* $C_{23}H_{26}N_2O_4$, HCl + 2 H_2O, bildet zarte weifse Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator. Ein saures Salz scheint nicht zu bestehen. Das *Platinsalz* ist amorph, ebenso das leicht zersetzliche Golddoppelsalz. — *Neutrales schwefels. Aricin* entspricht bei 110° getrocknet der Formel 2 $C_{23}H_{26}N_2O_4$, SO_4H_2, ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, beim Verdunsten erscheint es als gallertartige, aus Nadeln zusammengesetzte Masse. Das *saure Salz* $C_{23}H_{26}N_2O_4$, SO_4H_2 ist in kaltem Wasser schwer löslich, es krystallisirt in weifsen Prismen. Das *unterschwefligs.* Salz ist ein körniger, in heifsem Wasser löslicher Niederschlag. Das *Bromhydrat* ist amorph. Das Jodhydrat $C_{23}H_{26}N_2O_4$, HJ krystallisirt in weifsen Prismen. *Neutrales oxals. Aricin* fällt als körniges Krystallpulver heraus, wenn das Chlorhydrat mit Ammoniumoxalat gefällt wird, bei Oxalsäurezusatz krystallisirt *saures oxals. Aricin* $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_2O_4H_2$ + 2 H_2O in Prismen heraus, die sich in Rhomboëder umwandeln und bei 18° in 2025 Thl. Wasser löslich sind. Das *salpetersaure*, dann das *rhodanwasserstoffs. Aricin* krystallisiren in wasserfreien Prismen, das *salicyls. Aricin* $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_7H_6O_3$ + 2 H_2O ist ein blafsgelber amorpher Niederschlag, der bei 110° schmilzt. Das *Acetat*, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, $C_2H_4O_2$ + 3 H_2O, fällt beim Vermischen der Chlorhydratlösung mit Natriumacetat oder Essigsäure in kleinen körnigen Krystallen heraus, die im Exsiccator das Krystallwasser, bei 100° die Säure entlassen. Das *saure citronens.*

Aricin bildet in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, das *weins. Aricin* ist ein pulveriger Niederschlag. Auch für das *Aricin* wurde die *Empfindlichkeit* mehrerer *Reactionen* festgestellt. Die Schwerlöslichkeit des Aricinoxalats kann vortheilhaft zur *Trennung* des *Aricins* vom *Cusconin* benutzt werden, sie liefert auch eine Methode, das *käufliche Aricinsulfat*, das nach Hesse bisher stets unreines Cinchonidinsalz war, zu prüfen. In der erstcitirten Abhandlung Hesse's erklärt Er das *Cinchovatin* für *Cinchonidin*. Bezüglich der zahlreichen Angaben über verschiedene Rindensorten und der Kritik älterer Arbeiten sei auf die Originalabhandlungen verwiesen.

E. Schmidt (1) veröffentlicht ausführlich die schon im vorigen Jahresbericht besprochene Arbeit über *Wasserstoffdisulfide* des *Strychnins* und *Brucins* (2) und ergänzt nur noch, daſs die aus den Hydrosulfidverbindungen mit Säuren wieder abgeschiedenen Alkaloïde identisch mit den ursprünglich angewandten sind und daſs die Bildung analoger Verbindungen bei den übrigen Alkaloïden auch nur bei Luftzutritt stattfindet. Den Schmelzpunkt der Brucinverbindung $C_{23}H_{26}N_2O_4\left\{\begin{matrix}H_2S_2\\H_2S_2\end{matrix}\right.$ giebt Er jetzt mit 150° an und theilt mit, durch gleichzeitige Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelkohlenstoff* beim *Strychnin* und *Brucin* gelbe krystallisirte Körper erhalten zu haben.

A. J. Cownley (3) suchte die Bedingungen festzustellen, unter denen bei der Oxydation des Brucins mit Salpetersäure Strychnin entstehe, wie dieses Sonnenschein (4) beobachtete, doch konnte Er die Strychninbildung nie wahrnehmen. Bei Anwendung von Salpetersäuren, die 7·75, 25 und 50 Proc. N_2O_5 enthielten, trat vollständige Oxydation ein und die Reactionsmasse enthielt überhaupt kein Alkaloïd mehr; Säure von 5·5 Proc. N_2O_5 lieſs etwas Brucin unverändert, bei Einwirkung derselben Säure auf Strychnin konnte wieder etwas rückständiges Strych-

(1) Ann. Chem. **180**, 287; Arch. Pharm. [3] **8**, 488; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 299. — (2) Jahresber. f. 1875, 778. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 341. — (4) Jahresber. f. 1875, 777.

nin nachgewiesen werden. Salpetersäure ändert Brucin beim Erwärmen derart um, dafs mit Alkali fällbare Körper endlich verschwinden, worauf sich dann beim Stehen gelbe, in Alkali lösliche Krystalle absetzen, die wahrscheinlich ein Nitroproduct und vielleicht mit dem *Cacothelin* (1) von Laurent und Strecker identisch sind.

G. Missaghi (2) erhielt aus Solanum sodomeum eine weit gröfsere *Solaninausbeute*, als aus S. dulcamara und S. tuberosum. Aus dem Extract des ersteren setzten sich reichlich Krystalle ab, die ein nicht näher untersuchtes Solaninsalz einer organischen Säure waren.

G. H. Beckett und C. R. A. Wright (3) fanden die aus *verschiedenen Aconitarten* von J. B. Groves dargestellten *Alkaloïde* verschieden geartet und zusammengesetzt. Eines, aus *Aconitum napellus*, war amorph, sein Hydrochlorsalz nach $C_{31}H_{45}NO_{10}$, HCl, $1^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt, krystallisirbar wie auch das Nitrat, ohne stechenden Geschmack und in Dosen zu $^1/_2$ Gran ohne Wirkung auf den menschlichen Organismus. Dieselbe Aconitart lieferte eine krystallisirte Base der Formel $C_{33}H_{45}NO_{11}$, deren Chlorhydrat $3H_2O$ enthielt und die dem krystallisirten Aconitin von Duquesnel (4) sehr ähnlich ist. Aus *Acon. ferox* wurde ein undeutlich krystallinisches Alkaloïd der Zusammensetzung $C_{36}H_{49}NO_{11}$ abgeschieden, dessen Salze amorph sind und das durch Wasser und Emulsin in Lösung gebracht wird, in der gebildetes Alkaloïdsalz oder Glucose nicht nachweisbar ist. Die zwei letzteren Basen sind sehr leicht zersetzlich und die Autoren lassen es deshalb unentschieden, ob die Verschiedenheit der Alkaloïde eine ursprüngliche sei, oder durch die verschiedene Darstellungsmethode bedingt worden.

Zur *Darstellung* des *Nicotins* empfiehlt W. Kirchmann (5), mit Sodalösung befeuchteten Tabak im Kohlensäurestrom aus einem Blechgefäfs auf dem Wasserbade zu destilliren und das

(1) Jahresber. f. 1847 und 1848, 631; f. 1854, 522. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 83 (Corresp.). — (3) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 37. — (4) Jahresber. f. 1872, 759. — (5) Arch. Pharm. [3] 9, 209.

entweichende Alkaloïd in mit Schwefelsäure versetztem Alkohol aufzufangen. Letzterer, der ganz farblos erscheint, wird mit Aetzbaryt zur Trockne gedampft und ihm das Nicotin mit Aether entzogen. Als eine concentrirte saure schwefelsaure Nicotinlösung mit Aluminiumhydroxyd gesättigt wurde, schossen aus ihr octaëdrische Krystalle an, vielleicht *Nicotinalaun*.

R. Buchheim (1) zerlegte das *Belladonin* durch Kochen mit weingeistigem Kali in *Tropin* und in einen braunen harzigen Körper die *Belladoninsäure*. *Tropin* mit *Benzoylchlorid* versetzt, lieferte eine ölige, später krystallinisch erstarrende Masse von *Benzoyltropin*, das mit Säuren *Salze* liefert, die denen des Atropins sehr ähnlich sind. Eine Reihe von Versuchen lehrte, dafs die Wirkung des Tropins auf die Pupille, sowie auf die Hemmungsapparate des Herzens bedeutend schwächer ist, als beim Belladonin und Benzoyltropin, die Tropin sind, in denen 1 H durch den Rest der Belladonin-, resp. der Benzoësäure vertreten ist. Buchheim vermuthet in den Bilsenkrautsamen neben dem *Hyoscyamin* ein amorphes, in den Mutterlaugen von jenem zurückbleibendes Alkaloïd, für das Er den Namen *Sikeranin* vorschlägt.

Das *Tropin* läfst sich aus den *Abfällen* der *Atropinbereitung* in ansehnlicher Menge *gewinnen*.

R. Buchheim (2) hat aus dem zur Trockne gedampften weingeistigen Extract des schwarzen Pfeffers mit Aether einen unkrystallisirbaren Körper ausgezogen, den Er *Chavicin* nennt, und der sich vom Piperin dadurch unterscheidet, dafs er im Allgemeinen leichter löslich, amorph dickflüssig ist, einen aufserordentlich scharfen Pfeffergeschmack besitzt und mit weingeistiger Kalilauge sich in Piperidin und eine amorphe Säure, die *Chavicinsäure*, spaltet, die sich von der Piperinsäure durch die Leichtlöslichkeit in Weingeist und durch die Beständigkeit gegen kochende Chromsäuremischung unterscheidet. Aus *Radix pyrethri* konnte in ähnlicher Weise ein in mikroskopischen, schon bei

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 344. — (2) N. Rep. Pharm. **25**, 335.

Körperwärme schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper, das *Pyrethrin*, gewonnen werden, der mit weingeistiger Kalilauge in *Piperidin* und die amorphe *Pyrethrinsäure* zerfällt. Die *Parakresse, Herba spilanthis*, enthält das *Pyrethrin* gleichfalls.

E. Dannenberg (1) beschreibt ein dem *Colchicin* überaus *ähnliches Alkaloïd*, das Er aus einer *Bier*sorte, deren Quelle Er nicht angiebt, darstellte. Es ist amorph, bitterschmeckend, in Wasser und Weingeist löslich, geht aus saurer wässeriger Lösung in Chloroform sowohl als in Aether über, in letzterem jedoch schwieriger; die Reactionen mit den gewöhnlichen Alkaloïdreagentien waren denen des Colchicins vollkommen gleich, nur Salpetersäure von 1·48 sp. G. löste es schön rothviolett und bei der Salpeterschwefelsäurereaction zeigte sich eine rosenrothe Farbe. Dannenberg hat bei Nachweis von Colchicin in gerichtlichen Fällen die rothviolette Färbung mitunter auch beobachtet und glaubt deshalb im Bieralkaloïd Colchicin zu sehen.

H. van Geldern (2) bemerkt hierzu, daſs Er schon früher (3) ähnliche Beobachtungen machte, daſs der dem Colchicin ähnliche Körper aber weder jenes *noch überhaupt ein Alkaloïd* sei, daſs Er aus dem Hopfen stamme und die Alkaloïdreactionen mit Jodkalium und Gerbstoff nur bei Gegenwart von Leim gebe. Die Salpetersäurereaction tritt verschieden ein, manchmal prachtvoll rothviolett, oft aber auch unschön rothfärbend. Aus einer Mischung von unverfälschtem Hopfen und Leim konnten alle Colchicinreactionen erhalten werden, nur die mit Salpetersäure war undeutlich.

Nach Ch. Bullock (4) enthält die Wurzel von *Veratrum viride* nur *Jervin* und kein *Veratrin*, auſserdem aber ein Harz, dessen Anwesenheit die theilweise Löslichkeit des Jervins in Aether und die dem Veratrin ähnliche Schwefelsäurereaction bedingt und auch die physiologische Wirkung des *Jervins* ändert. Das reine Jervin schmilzt bei 196 bis 199°, krystallisirt in dem

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 411; Pharm. J. Trans. [3] 7, 351. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 32. — (3) Isis 1874, Nr. 26; Deutsche Klinik 20. März 1875. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 6, 1009.

Morphinsulfat ähnlichen Prismen und wird aus der essigsauren Lösung durch fixe Alkalien und Ammoniak vollständig gefällt.

E. Schmidt und R. Köppen (1) unterscheiden drei *Modificationen* des *Veratrins*, die *krystallisirte*, eine *harzartige*, die durch Lösen in verdünntem Alkohol von der ersteren leicht getrennt werden kann, endlich die *lösliche*, die durch anhaltendes Waschen der zwei ersteren mit Wasser entsteht. Die *Zusammensetzung* aller drei Modificationen wurde gleich u. z. mit $C_{32}H_{50}NO_9$ ermittelt. Das krystallisirte Veratrin schmilzt bei 205°, sein in gelben Nadeln krystallisirendes *Golddoppelsalz* ist nach $C_{32}H_{50}NO_9 . HCl + AuCl_3$ zusammengesetzt, das wenig krystallinische *Platinsalz* nach $(C_{32}H_{50}NO_9HCl)_2 + PtCl_4$. Das *Quecksilbersalz* nach $C_{32}H_{50}NO_9 . HCl + HgCl_2$. Das *Sulfat* hat die Formel $(C_{32}H_{50}NO_9)_2H_2SO_4$ und krystallisirt nicht. Das lösliche Veratrin erscheint, im Vacuum verdunstet, als gelbliche amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse, die durch Erwärmen in die unlösliche Modication übergeht, ebenso auf Säurezusatz. *Käufliches Veratrin* fanden Sie obiger Formel entsprechend zusammengesetzt und namentlich frei von *Sabadillin* und *Sabatrin*.

E. Masing (2) hat den *Gesammtgehalt* an *Chelidonin* und *Chelerythrin* in unter verschiedenen Verhältnissen gesammeltem *Chelidonium majus* durch Titration mit der Mayer'schen Kalium-Quecksilberjodidlösung ermittelt. Hierbei wurde die Gesammtalkaloïdmenge als Chelidonin berechnet und die gefällte Doppelverbindung als $C_{19}H_{18}N_3O_3J + HgJ_2$ zusammengesetzt angenommen. Hierbei zeigte sich, daſs der Alkaloïdgehalt bei heiſsem und trockenem Wetter zu-, bei regnerischem abnimmt, daſs er zu Beginn der Blüthenperiode fällt, um nach einigen Tagen wieder zu steigen. Desgleichen scheint ein reicher gepflegter Boden die Alkaloïdproduction wesentlich zu begünstigen.

Eine Arbeit von A. Glenard (3) über das *Emetin* ist im Wesentlichen schon im Jahresbericht für 1875, S. 783 mitgetheilt worden.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1115. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 224. — (3) Ann. chim. phys. [5] 8, 233.

Ch. T. Kingzett (1) gelang es nicht, aus den Blättern wie den Stengeln und Zweigen des *Jaborandi* ein *Alkaloïd* krystallisirt darzustellen. Ebenso war auch die erhaltene *Hydrochlor*verbindung unter allen Umständen amorph. Die Analyse der im Vacuum getrockneten gummösen Base, sowie die einer krystallisirten, bei 80° getrockneten Platinverbindung ergab die Formel $C_{23}H_{35}N_4O_4 + 4 H_2O$, resp. $C_{23}H_{35}N_4O_4 . 2 HCl + PtCl_4$. Das *Platinsalz* bestand aus röthlichgelben Octaëdern, die wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich sind.

Dragendorff (2) hat folgende Substanzen aus dem *Ergotin* isolirt : 1) *Scleromucin*, eine schleimige, in Wasser lösliche Substanz, die durch Alkohol (40 bis 45 Proc.) gefällt wird, amorph ist, hartnäckig Asche zurückhält und getrocknet in Wasser schwierig auflöslich ist. Bei 8·26 Proc. Wasser und 26·8 Proc. Aschengehalt enthält sie 29 Proc. C, 6·44 H, 6,41 N. 2) *Sclerotinsäure* ist auch in Wasser, dann auch in kaltem 45 proc. und heifsem 75 proc., nicht aber in 85 bis 90 proc. Alkohol löslich, hat saure Eigenschaften, enthält Asche, die durch Behandeln mit Salzsäure und Fällen mit Alkohol gröfstentheils entfernt werden kann. Bei 3 bis 4 Proc. Asche enthielt sie 40 C, 5·2 H, 4·2 Proc. N. Mit Kalk liefert sie ein beständiges Salz, das etwa 20 Proc. $Ca . CO_3$ giebt. Sie ist geruch- und geschmacklos, kann farblos erhalten werden, ist sehr hygroskopisch. Dragendorff empfiehlt sie zur thearapeutischen Verwendung. Die Ausbeute beträgt bei ihr 2 bis 3 Proc. 3) *Sclererythrin*, ein rother Farbstoff, der nicht in Wasser, aber löslich in Alkohol jeder Concentration, in Aether und Chloroform ist. Er löst sich ferner in Alkalien mit Murexidfarbe, nach dem Ansäuern kann er mit Aether ausgeschüttelt werden. Seine alkoholische Lösung giebt mit Aluminiumsulfat und Zinkchlorid schön rothe Färbungen, mit Baryt-, Kalk- und Salzen vieler schwerer Metalle blaue Niederschläge. Er ist vielleicht ein Anthrachinonderivat. Im Ergotin

(1) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 367; Monit. scientif. [3] **6**, 1290. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 1001.

ist er als Kalkverbindung enthalten und wird daraus nach dem Behandeln mit Weinsäure durch Alkohol extrahirt. Die Ausbeute beträgt 0·1 bis 0·2 Prom. 4) *Sclerojodin* ist dem vorigen Körper sehr ähnlich, doch nicht in Aether, Alkohol und Chloroform löslich. Aetzkali löst es violett, Essigsäure fällt wieder. Schwefelsäure löst es blauviolett. Es wird aus dem mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpften Ergotin mit Aetzkali ausgezogen und beträgt 1 Prom. des Ergotinrückstandes. Es ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct des Sclererythrins. Aether zieht aus dem Ergotinrückstand nun ein Gemenge von Krystallen aus, die 5) aus weifsem nadeligem *Sclerokrystallin* $C_{10}H_{10}O_4$, das fast unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, leicht in Alkalien und auch löslich in Chloroform ist und 6) aus gelbem *Scleroxanthin* $2(C_{10}H_{10}O_4) + 3H_2O$ bestehen. Beide Körper sind in einander überführbar und ohne Einwirkung auf Frösche. Aufserdem erhielt Dragendorff zwei amorphe Substanzen, die gleichfalls ohne besondere physiologische Wirkung sind, wie das auch für das *Ergotin* und *Ecbolin* (1) nachgewiesen wurde, die Dragendorff nach Wenzel's Methode nicht ganz rein erhalten konnte und für möglicherweise identisch hält. Tanret's *Ergotinin* (2) hält Er für ein Gemenge verschiedener Substanzen, die auch Sclererythrin enthalten, wie Er nachwies, dessen Anwesenheit die Schwefelsäurereaction und die geringe Wirkung auf Frösche bedingt. Tanret (3) widerspricht dieser Annahme. Er hat sich *Sclererythrin* dargestellt und dessen Verhalten von dem Seines *Ergotinins* ganz verschieden gefunden, dessen Reinheit Er behauptet. Letzteres gab mit Alkalien keine Farbenreaction, verleiht in saurer Lösung mit Aether geschüttelt diesem keinerlei Färbung. Sein *Ergotinin* ist auch weder *Sclerojodin*, noch enthält es solches.

Pharm. J. Trans. (4) berichten über Arbeiten von Salkowski, Buchheim, Zweifel und Wernich, deren Ergeb-

(1) Jahresber. f. 1865, 634; f. 1867, 766. — (2) Jahresber. f. 1875, 782. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 249. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 6, 942; 7, 4.

nifs ist, dafs das wirksame Princip des Ergotins ein amorpher, schwer zu reinigender Körper sei, der saure Eigenschaften besitze.

T. Brugnatelli und E. Zenoni (1) theilen Näheres über die von C. Lombroso im *verschimmelten Maisbrode* entdeckte *alkaloïdähnliche* Substanz mit. Nach dem Otto-Stas'schen Verfahren operirend erhielten Sie aus wenig geschimmeltem Mais wenig, aus stark zersetztem bedeutend mehr dieses Körpers. Letzterer ist weifs, nicht krystallinisch, sehr leicht veränderlich und färbt sich schon an der Luft; in Wasser ist er nicht, wohl aber in Alkohol und Aether löslich, in denen er alkalisch reagirt. Mit calc. Soda erhitzt liefert er alkalische Destillationsproducte. Auch sein Tartrat ist sehr zersetzlich. Mit Schwefelsäure und oxydirenden Agentien liefert er eine himmelblaue Färbung, die mit der Zeit von selbst verschwindet, rasch aber, unter vorübergehender Violettfärbung, wenn ein Ueberschufs von Wasser, oxydirendem Agens u. s. w. zugefügt wird. Mit den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien liefert das Maisalkaloïd zum Theil krystallinische Niederschläge. C. Lombroso (2) hebt in einer Erwiderung die Bildungsbedingungen und physiologischen Eigenthümlichkeiten dieses Alkaloïds hervor, das mit Strychnin keinesfalls identisch ist, welch letzterem Umstand Brugnatelli (3) auch zustimmt.

Preobraschensky (4) gewann aus dem *Haschisch* von Chiwa ein *Alkaloïd*, das in seinem äufseren Ansehen und den Eigenschaften seiner Salze nach dem *Nicotin* sehr *ähnlich* ist.

J. de Bellesme (5) hat aus dem in den meisten Insectenpulvern enthaltenen *Pyrethrum carneum* ein flüchtiges, nicht giftiges Oel und einen krystallinischen Körper gewonnen, der die giftigen Eigenschaften der Pflanze in hohem Grade besitzt und vielleicht ein *Alkaloïd* ist.

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 240; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1487 (Corresp.); Dingl. pol. J. 222, 502. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 407; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1692 (Corresp.). — (3) Gazz. chim. ital. 1876, 538. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1024 (Corresp.). — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 172.

Glycoside.

Nach T. A. Edison (1) wird *Cellulose* in Form von Korksubstanz oder Papier von *Chloralhydrat*dämpfen *verflüssigt*.

M. Gillavry (2) erhielt durch *künstliche Verdauung der Cellulose* vermittelst der Flüssigkeit aus dem wurmförmigen Fortsatz des Coecums des Kaninchens einen in Wasser löslichen Körper, der Kupferlösung reducirte.

Leuberg und Georgiewsky (3) fanden, dafs die verschiedenen *Stärke*sorten unter denselben Umständen von *Speichel* ungleich rasch in *Zucker* übergeführt werden. Die Umwandlungszeit nimmt in folgender Reihe zu : lösliche Stärke, Kartoffel- und Arow-rootstärke, Mais-, Weizen- und Reisstärke. Auch brauchen die erst angeführten Sorten weniger Speichel, um die gleiche Zuckermenge zu liefern, als die letzteren.

A. Vogel (4) macht darauf aufmerksam, dafs die *Entfärbung* einer *Jodstärke*lösung durch Sonnenlicht oder Wärme in verdünnten Lösungen leichter und rascher vor sich geht, als in concentrirten. Nach kurzem Erwärmen tritt die blaue Färbung schon beim Erkalten wieder hervor, bei fortgesetztem aber erst dann, wenn Salpetersäure, Chlor u. s. w. zugesetzt werden. Beim Erwärmen entweicht anfangs Jod, später aber nicht mehr, und selbst wenn eine durch Kochen vollkommen entfärbte Lösung zur Trockne gebracht wird, enthält sie noch Jod. Die Entfärbung scheint darauf zu beruhen, dafs das Jod in ein Gemisch von Jodwasserstoff und Jodsäure umgewandelt wird, die später unter Freiwerden von Jod wieder auf einander wirken.

Eine Abhandlung von L. Bondonneau (5) über die bei *Einwirkung* von *verdünnter Säure* und *Diastase* auf *Stärke* entstehenden Producte ist schon im vorigen Jahresbericht (6) mitgetheilt worden.

(1) Am. Chemist 7, 127. — (2) Instit. 1876, 85. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 76 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 452 (Corresp.). — (4) N. Rep. Pharm. 25, 565. — (5) Bull. soc. chim. [2] 25, 2. — (6) Jahresber. f. 1875, 788.

Fr. Anthon (1) hat verschiedene käufliche *Stärkesyrupe* untersucht. Dieselben enthielten :

Syrup aus	Traubenzucker,	Schleimzucker,	Dextrin,	Wasser,	fremde Stoffe
Böhmen	48·3	6·2	25·5	20·0	—
Frankreich	30·1	5·0	48·0	16·9	—
Deutschland	50·0	?	—	20·0	30·0.

Die fremden Stoffe des deutschen Stärkesyrups sind eine in Alkohol verschiedener Concentrationen schwieriger als Traubenzucker lösliche Masse. Anthon (2) setzte ferner eine frühere Arbeit (3) über *Darstellung* des *Dextrins* mit *Kieselfluorwasserstoff*säure fort und erhielt nach verschiedenen ungünstigen Versuchen bei Anwendung von 10 g bei 40 bis 50° getrockneter Kartoffelstärke mit 6,5 g Säure (1 Thl. Säure von 6° B. auf 7 Th. Wasser) und Erhitzen des Gemisches 9 Stunden lang auf 108° ein schön weifses pulverförmiges Product, das in kaltem Wasser schnell und leicht löslich war.

C. O'Sullivan (4) behauptet die Individualität Seiner *Maltose* (5) und widerlegt die Anschauung L. Bondonneau's, dieselbe wäre ein Gemisch von Dextrose und Dextrin. Ein Gemenge von 25 g reiner Dextrose und 75 g reinem Dextrin in der eben nöthigen Menge Wasser gelöst, mit 1 l Alkohol geschüttelt und hingestellt, gab an letzteren fast die Gesammtmenge des Zuckers ab, das Dextrin blieb als Syrup vollständig ungelöst, während Maltose in gleicher Weise behandelt keinerlei Spaltungserscheinung merken liefs. Bondonneau's γ-Dextrin (6) hält Er für den nicht reducirenden Theil der Maltose und macht darauf aufmerksam, dafs letztere nicht krystallisirt, wenn sie eine geringe Menge Dextrin (1 Proc.) enthält, sei es, dafs letztere durch Anwendung schwächeren Alkohols bei der Trennung der Maltose vom Dextrin nicht vollständig getrennt, oder der reinen Maltose absichtlich zugesetzt wurde. Gemenge von Dextrin und Dextrose der Alkoholgährung unterworfen

(1) Dingl. pol. J. **219**, 437. — (2) Ebendas. **219**, 183. — (3) Jahresber. f. 1875, 1120. — (4) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 478. — (5) Jahresber. f. 1874, 884. — (6) Jahresber. f. 1875, 789.

gaben eine geringere Ausbeute an Alkohol, als unter gleichen Verhältnissen Maltose. Er fand hierbei, dafs Dextrin, wenigstens bei einer Versuchsdauer von 10 bis 12 Tagen und bei 20 bis 22°, nicht in Gährung übergehe (1). Die angewandte Menge Dextrose lieferte 49 Proc. Alkohol. Die Maltose, im Mittel 51·2 Proc. Maltose, wird nur schwierig vollständig vergohren (0·5 bis 1 Proc. bleibt unverändert), sie ist gegen Hefenzellen auch widerstandsfähiger wie Dextrose. Die u. a. von Gschwändler (2) beobachtete Thatsache, dafs Malzwürze mehr Alkohol liefert, als ihrem Gehalt an Zucker, letzteren als Dextrose betrachtet, entspricht, erklärt Er durch die Anwesenheit von Maltose.

In einer zweiten Abhandlung (3) weist C. O'Sullivan in einer Reihe sorgfältig ausgeführter und detaillirt beschriebener Versuche durch Bestimmung des Drehungsvermögens und der Reductionswirkung nach, dafs Dextrin und Maltose die einzigen Producte der Einwirkung von Diastase auf Stärke sind, dafs der kalt bereitete Malzextract ungekleisterte Stärke nicht verändere, sondern auf letztere erst bei der Verkleisterungstemperatur einwirke, die für alle Stärkesorten, ja für Stärkekörner verschiedener Gröfse nicht gleich ist, für Kartoffelstärke bei 62 bis 64° liegt. Auf Stärkekleister wirkt Diastase schon bei 10 bis 20° ein, Maltose und Dextrin stehen hier im Verhältnifs 67 : 32 Proc., bei verlängerter Einwirkung und bei vermehrtem Malzextractzusatz steigt letzteres auf 82 : 18. Geht die Lösung bei 63° vor sich und wird nach wenigen Minuten abgekühlt, so ist die Ausbeute an Maltose und Dextrin constant 67·85, resp. 32·15 Proc., was der Gleichung $C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$ nahe kommt. Liegt die Reactionstemperatur zwischen 64 und 68 bis 70°, so sind die Ausbeuten 34·54, resp. 65·46 Proc., und bei 68 bis 70° sind sie 17·4, resp. 82·6 Proc., und entsprechen den Gleichungen :

(1) Siehe Jahresber. f. 1872, 771. — (2) Jahresber. f. 1868, 960. — (3) Chem. Soc. J. 1876, 2, 125.



$$2(C_{18}H_{30}O_{15}) + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,C_6H_{10}O_5, \text{ recte}$$

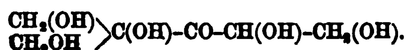


$$4(C_{18}H_{30}O_{15}) + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10\,C_6H_{10}O_5.$$

Das erhaltene Dextrin war in allen Fällen dasselbe. Durch Einwirkung von überschüssiger Diastase wurde es in Maltose übergeführt. Die bei verschiedenen Temperaturen so wesentlich abweichenden Ausbeuten an Maltose und Dextrin werden nach Ihm wahrscheinlich dadurch herbeigeführt, dafs der oder die im Malzextract enthaltenen wirksamen Körper bei verschiedenen Temperaturen auch verschieden wirken.

H. Fudakowski (1) hat bei Einwirkung von *Kaliumpermanganat* auf eine neutrale Lösung von *Dulcit* einen optisch indifferenten *Zucker* erhalten, der sich in seinen reducirenden Eigenschaften den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ anschliefst.

A. Kolli (2) nimmt ohne weitere Begründung folgende *Structur* der *Glucose* an :



$$\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_2OH\end{matrix}\!\!>C(OH)\text{-}CO\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH).$$

F. Bente (3) theilt über den bei Darstellung der Levulinsäure aus *Caragheenmoos* erhaltbaren *Zucker* (4) mit, dafs derselbe nicht krystallisirt, optisch inactiv ist, Silber- und Kupferlösung reducirt und mit Salpetersäure behandelt Oxalsäure liefert.

H. D. Krusemann (5) fand, dafs auch *Levulose* zu *Mannit* reducirt werden könne. Die verwendete Levulose wurde durch Einwirkung von Wasser bei erhöhter Temperatur und verstärktem Druck aus Inulin (aus Alant) bereitet und es wurde hierbei gefunden, dafs bei längerer Einwirkung die erhaltene *Levulose* anfänglich ein gröfseres, später ein geringeres *Drehungsvermögen* zeigt. Unter ganz gleichen Umständen waren die Ablenkungen nach 8-, resp. 16-, 24-, 32-, 40-, 48-, 56-, 64 stündigem Erhitzen = 10°27′, 15°23′, 15°44′, 16°, 15°24′, 15°21′, 15°17′, 14°51′. Es wurden nun aus 500 g Alant-Inulin bereitete Levulose und 625 g aus Alkohol krystallisirte Glycose in Wasser gelöst, zur Ver-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1608 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 77 (Corresp.). — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1157. — (4) Jahresber. f. 1875, 589. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1465.

treibung flüchtiger Substanzen erhitzt, dann je auf 2·5 l verdünnt, alkalisch gemacht und in Flaschen, die mit einem mit Wasser gefüllten Kugelapparat versehen waren, innerhalb 12 Tagen mit 9 kg Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Aus den so erhaltenen, fast nicht mehr reducirend wirkenden Flüssigkeiten wurde durch Destillation 2, resp. 1½ cbcm Alkohol abgeschieden und sodann je 40 g Mannit, dessen Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Löslichkeit in Wasser und Alkohol u. s. w. sowohl unter sich, als mit dem aus Manna bereiteten vollkommen gleich waren. Ebenso wurden die Salpeteräther, die nach der Strecker'schen Methode und die Hexyljodüre, die nach der Angabe von O. Hecht (1) dargestellt wurden, mit Erfolg auf ihre Identität geprüft. Die drei Jodüre gaben bei der V. Meyer'schen Reaction (2), wenn auch viel schwächer als Isopropyljodür, die blaue Pseudonitrolfärbung. Aus diesen Versuchen folgt, dafs die Levulose nicht die von Fittig (3) vorgeschlagene Structur besitzt. — Chlor und Silberoxyd wirken auf Levulose schwieriger ein als auf Glucose, es wurde hierbei in sehr geringer Menge ein *Calciumglucosat* in zu kugelförmigen Aggregaten fest zusammengewachsenen haarförmigen Nadeln erhalten. Das aus *Glucose* erhaltene *Baryumglucosat* konnte Krusemann *nicht krystallisirt* erhalten.

A. Lund (4) findet, dafs wässerige *Rohrzucker*lösungen auf 100° erhitzt invertirt werden, wenn gewöhnliche Luft zutritt, nicht aber u. z. innerhalb 24 Stunden, wenn die Luft vollkommen gereinigt oder abgeschlossen ist. Stickstoff und Sauerstoff verhindern die Inversion, nicht aber Kohlensäure, bei deren Anwesenheit selbe aber schwächer als beim Zutritt gewöhnlicher ungereinigter Luft ist. Vgl. die Arbeit von U. Kreusler (5).

Die Arbeit von G. Fleury (6) über die *Inversion des*

(1) Jahresber. f. 1873, 387. — (2) Jahresber. f. 1874, 811. — (3) Constit. d. sog. Kohlenhydrate. Tübingen 1871. S. 24. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 277 (Corresp.); Bull. soc. chim. [2] 26, 449 (Corresp.). — (5) Jahresber. f. 1875, 802. — (6) Ann. chim. phys. [5] 7, 381; Dingl. pol. J. 219, 436.

Zuckers ist bereits im vorigen Jahresbericht (1) mitgetheilt worden.

H. Fudakowski (2) gelang es, den *Milchzucker* in zwei Zuckerarten zu spalten, indem Er denselben mit verdünnter Schwefelsäure (1/5 Säure mit 2 Vol. Wasser verdünnt) unter stetem Wasserersatz kochte, bis eine hellbräunliche Färbung eingetreten war. Die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat neutralisirt, mit Barytwasser versetzt, dann mit Kohlendioxyd behandelt und schliefslich eingeengt, krystallisirt langsam, mit Alkohol versetzt scheidet sich eine Krystallmasse ab (α-Zucker), deren Mutterlauge, besonders bei Zusatz von absolutem Alkohol, eine zweite Krystallfraction (β-Zucker) liefert. Die Trennung der zwei Körper kann auch durch Alkohol von 95 bis 98 Proc. vor sich gehen, in dem der letzt erwähnte löslicher ist. Beide sind Zucker der Formel $C_6H_{12}O_6$. Der letztgenannte wächst in Körnern und doppelt-brechenden sechsseitigen Tafeln an, enthält lufttrocken 1 Mol. H_2O und ist *Traubenzucker*, aus dem durch Einwirkung von Chlor Gluconsäure mit all ihren Eigenschaften erhalten werden konnte. Das Baryumsalz derselben enthielt nicht, wie Hlasiwetz und Habermann (3) angeben, 3, sondern nur 1 Mol. H_2O, das es bei 120° und schon bei längerem Liegen an der Luft entläfst. Der α-Zucker giebt nach der Methode von Limpricht (4) behandelt 32 Proc. reiner *Schleimsäure*. — In einer zweiten Mittheilung (5) benennt Fudakowski den α-Zucker *Galactose*, den β-Zucker *Lactoglucose* und führt als Unterscheidungsmerkmale an, dafs die erstere bei 115° schmilzt und 1 Mol. derselben 4 Mol. Kupfervitriol reducire, während die *Lactoglucose* bei 70° schmilzt und 5 Mol. Kupfersalz reducire. Erstere liefert, wie schon erwähnt, Schleimsäure, letztere Glucon- und Zuckersäure, aus Gluconsäure erhält man Weinsäure.

A. Girard und Laborde (6) gelangen zu dem Resultat,

(1) Jahresber. f. 1875, 802. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 42; Ebendas. 1876, 278 (Corresp.). — (3) Jahresber. f. 1870, 839. — (4) Jahresber. f. 1878, 598. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1602 (Corresp.). — (6) Compt. rend. 82, 214.

dafs der *reducirend wirkende Zucker* des Rohrzuckers, der Melasse aus Rohrzuckerfabriken, sowie jener aus Rohrzuckerraffinerieen *nicht drehungsvermögend ist*, demnach das Polarimeter direct die Menge an Saccharose anzeigt, wie Sie in zahlreichen Versuchen diefs bestätigen.

A. Müntz (1) erhielt bei Untersuchung von *Rohzucker* ähnliche Resultate, der *reducirend wirkende Zucker* war aber nie ganz optisch inactiv, sondern lenkte stets nach links ab, in sehr vielen Fällen kaum merklich, oft aber bedeutend. Das Drehungsvermögen desselben berechnet Er aus den verschiedenen Beobachtungen mit −0·26, 0·6, 0·8, 1·4, 2·2, 5·3, 28·3, 34·2, 37·1°. Müntz hält dafür, dafs der reducirend wirkende Zucker seiner Hauptmenge nach inactiv ist, in wechselnden Verhältnissen aber Invertzucker enthält. Der inactive Zucker kann leicht vollkommen rein aus altem Zuckerrohr durch Extraction mit Alkohol erhalten werden; wird derselbe mit Hefe angesetzt, so ist während der ganzen Gährung ein Drehungsvermögen der Masse nicht zu bemerken. Diesen inactiven Zucker hält Müntz mit dem von Mitcherlich durch Erhitzen von Saccharose mit Wasser auf 160° erhaltenen identisch. Das alkoholische Extract des *Zuckerrohrs* liefs beim Stehen Krystalle von *Mannit* fallen, der, so wie der inactive reducirend wirkende Zucker, durch Einwirkung pflanzlicher Organismen auf den Rohrzucker entstanden sein dürfte.

E. J. Maumené (2) nimmt die *Priorität* der Entdeckung dieses *optisch neutralen Zuckers* für sich in Anspruch, weist darauf hin, dafs Dubrunfaut (3) einen solchen weder kannte noch annahm, wie Girard und Laborde behaupten und macht darauf aufmerksam, dafs von solchen *neutralen* Zuckerarten *zwei* existiren, von denen die eine Kupferlösung *reducirt*, die andere *nicht*. Von diesem letzteren wies Er in einem Handelszucker gegen 11 Proc. nach. — Girard und Laborde (4) erwidern,

(1) Compt. rend. **69**, 210; Dingl. pol. J. **[illegible]**, 468. — (2) Compt. rend. **69**, 336; Dingl. pol. J. **[illegible]**, 548. — (3) Jahresber. f. 1869, 1111. — (4) Compt. rend. **69**, 417.

dafs Sie lediglich hätten untersuchen wollen, ob der Nebenbestandtheil des Rohzuckers optisch activ sei oder nicht, welch letzteres Dubrunfaut doch zuerst constatirte. — Maumené (1) entgegnet hierauf.

Bei der *Verdauung* von *Leinsamenschleim* mit *künstlichem* Magensaft erhielt H. Fudakowski (2) einen Zucker, der keine Schleimsäure lieferte. — Einen unmittelbaren Einflufs des Pankreasfermentes auf Gummi konnte Er nicht beobachten. — In Seinen Experimenten findet auch der Einflufs des Pepsins auf die Zuckerbildung im Organismus Bestätigung.

L. Prunier (3) erhielt bei Einwirkung von 400 g bei 0° gesättigter *Jodwasserstoff*säure auf 10 g *Quercit* nur wenig Hexyljodür; ein grofser Theil des Quercits blieb unangegriffen, oder war wenigstens nur in einen Körper verwandelt, aus dem verdünnte Alkalien Quercit regenerirten. Bei lang andauernder Reaction enthielt das Product nur wenig von einem über 110° destillirenden Jodür, sowie von einem unter 72° übergehenden Kohlenwasserstoff, von welchen Körpern es unentschieden ist, ob sie der Fettreihe angehören, und bestand der Hauptmasse nach aus *Benzol*, das seinem Siede- und Erstarrungspunkte nach erkannt und in Nitrobenzol, sowie Anilin verwandelt wurde. Prunier glaubt Anhaltspunkte zu besitzen, dafs unter den bei kürzerer Reactionsdauer entstehenden Producten *Phenol* und *Dioxybenzole* befindlich sind, Körper, deren Zusammensetzung sich von der des Quercits nur durch die Elemente des Wassers unterscheidet. Er macht darauf aufmerksam, dafs Er vor Homann (4) zu ähnlichen Resultaten (5) bezüglich der Acetylproducte des Quercits gelangte, wie dieser. — In einer zweiten Abhandlung (6) constatirt Er die Anwesenheit von *Chinon* und *Phenol* unter den obigen Reactionsproducten, sowie anderer Oxybenzole, unter denen sich wahrscheinlich *Brenzcatechin* befindet.

(1) Compt. rend. **82**, 870. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1602 (Corresp.). — (3) Compt. rend. **82**, 1113; Bull. soc. chim. [2] **25**, 515. — (4) Jahresber. f. 1875, 799. — (5) Répert. d. Pharm. [2] **5**, 366; **4**, 180, 181. — (6) Compt. rend. **83**, 903.

Aus den zwischen 110 und 160° siedenden Jodüren erhielt Er durch fortgesetzte Einwirkung von Jodwasserstoff einen bei 65° siedenden Kohlenwasserstoff, der sich als *Hexan* erwies und dessen Dampfdichte mit 2·99 ermittelt wurde. Prunier hält den Quercit für ein Zwischenglied der aromatischen und Fettsäurereihe und wahrscheinlich mit der Chinasäure nahe verwandt, was Er durch die Formeln $C_6H_2(OH_2)_5$ und $C_6H_2(OH_2)_4(CH_2O)$ ausdrückt.

E. Paternò und A. Oglialoro (1) gelangen zu einer neuen Formel des *Pikrotoxins* gleich $C_9H_{10}O_4$, zu welcher Ihre Analysen verschiedener Fractionen des Pikrotoxins sehr gut stimmen. Dasselbe wäre demnach ein Isomeres der Veratrumsäure, der Hydrokaffee-, Evernin- und Umbellsäure. Die Einwirkung von Brom lieferte Ihnen eine krystallinische Masse von 21·39 Proc. Brom, während der von L. Barth (2) erhaltene Körper 40 Proc. enthielt. Nach dem Erkalten der heifsen alkoholischen Lösung scheiden sich bromfreie Krystalle ab, die schwer löslich in Alkohol sind, auf 240° erhitzt sich färben und bei 253° vollkommen zersetzt sind, demnach nicht Pikrotoxin sein können. Eine ätherische *Pikrotoxin*lösung mit *rauchender Chlorwasserstoffsäure* behandelt lieferte in allen Lösungsmitteln unlösliche kleine Krystalle, die über 310° schmolzen, bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{27}H_{28}O_{11}$ besafsen und ein Condensationsproduct, entstanden nach $3\,C_9H_{10}O_4 - H_2O$ sein dürften; Sie nennen dasselbe *Pikrotoxid*. Die ätherische Mutterlauge des letzteren enthält aufser unverändertem Pikrotoxin noch einen zweiten, bisher nicht näher untersuchten Körper. Die *Einwirkung* von *Aetzbaryt* und *Aetzkali* gab kein definirbares Resultat, es wurde indefs eine, Eisenchlorid roth färbende Substanz nachgewiesen.

R. Apjohn (3) fand den Schmelzpunkt des schon vorher geschmolzenen, sowie des aus Wasser krystallisirten Pikrotoxins bei 192°. Letzteres verlor dabei nichts an Gewicht.

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 531. — (2) Jahresber. f. 1863, 586. — (3) Chem. News 33, 265.

A. Moriggia und G. Ossi (1) haben beobachtet, dafs *Amygdalin* auch *bei Abwesenheit von Emulsin* zumal bei Pflanzenfressern *giftig* wirken kann. Die Umwandlung desselben findet im Dünn- und Blinddarm statt.

P. Weselsky und R. Benedikt (2) verschmolzen genau nach der Vorschrift von Gorup-Besanez dargestelltes *Glycyrretin* (3) mit der 4 bis 5fachen Menge Aetzkali, bis reichlich aromatische Dämpfe auftraten. Die Reactionsmasse in der üblichen Weise behandelt enthielt indessen nur Paraoxybenzoësäure.

E. von Gerichten (4) theilt mit, dafs schon vor längerer Zeit A. Lindenborn (5) das bis dahin nur gallertartig gekannte *Apiin* in seideglänzenden Nadeln krystallisirt erhielt, dafs dessen krystallisirte Substanz im Allgemeinen die Eigenschaften des amorphen Apiins besafs und als Glucosid erkannt wurde, dessen in Wasser schwer lösliches Spaltungsproduct, das *Apigenin*, perlmutterglänzende Blättchen bildete. Für das Apiin und Apigenin stellte Lindenborn die Formeln $C_{14}H_{14}O_7$ resp. $C_6H_4O_2$ auf. Gerichten findet diese Angaben grofsentheils richtig. Das *Apiin* erhielt Er krystallisirt, indem die durch Auskochen des Petersilienkrautes mit Wasser entstandene und getrocknete Gallerte vorerst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Eingiefsen in Wasser von färbenden Substanzen befreit wurde. Wird die weifse Gallerte in heifs concentrirte alkoholische Lösung gebracht und diese beständig gerührt, so scheiden sich Krystalle ab, die rasch von der Mutterlauge getrennt und mit heifsem Wasser gewaschen werden. Die Filtrate gelatinisiren wieder und werden weiter so behandelt. Das *Apiin* ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem, noch leichter in heifsem Alkohol löslich, nicht in Aether. Es löst sich in Alkalien leicht mit lichtgelber Farbe. Basisch-essigs. Blei fällt es aus heifser wässeriger Lösung lichtgelb, neutrale Metallsalze

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 198 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1158. — (3) Jahresber. f. 1861, 758. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1121. — (5) Inauguraldissertation. Würzburg 1867.

nicht, Eisenchlorid färbt braunroth, Ferrosulfat blutroth. In schwach alkalischer Lösung ist $[\alpha]j = + 178^{0}$. Sein Schmelzpunkt ist 228^{0} (uncorr.). Chromsäuremischung wandelt es in Ameisensäure und Kohlendioxyd um, Salpetersäure liefert Oxalsäure und Pikrinsäure, schmelzendes Aetzkali Phloroglucin und eine nicht näher untersuchte Säure, die bei weiterem Schmelzen in Protocatechusäure übergeht; außerdem bildet sich etwas Oxal-, Ameisen- und Paraoxybenzoësäure. Das *Apigenin* entsteht am besten, wenn Apiin mit der 40 bis 60 fachen Menge Salzsäure von 1·04 sp. G. 10 bis 12 Stunden unter Wasserersatz gekocht wird; die ausgeschiedenen Blättchen aus Alkohol krystallisirt schmelzen bei 292 bis 295, reduciren Kupferlösung nicht, sind in heißem Wasser schwer, leicht in Alkohol, nicht in Aether löslich. Sie bilden keine Gallerte und verhalten sich gegen Alkalien und Metallsalze wie das Apiin. *Apigenin* und *Acetylchlorid* liefern keine analysirbaren Producte. Das nach $^{1}/_{4}$ stündigem Kochen des Apiins mit Salzsäure erhaltene Filtrat enthielt 41 bis 45 Proc. *Glucose*. Die Analysen der zwei Körper lieferten Gerichten fast dieselben Zahlen wie Lindenborn. Mit Beziehung auf die Zersetzungsproducte des Apiins hält Er für das Apigenin die Formeln $C_{17}H_{12}O_6$ und $C_{15}H_{10}O_5$ für möglich, die letztere aber als wahrscheinlicher, wonach dann die Zusammensetzung des Apiins $C_{27}H_{32}O_{16}$ ist und die Spaltung desselben durch die Gleichung $C_{27}H_{32}O_{16} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{10}O_5$ oder wahrscheinlicher $C_{27}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{22}O_{11} + C_{15}H_{10}O_5$ ausgedrückt wird. Für die Constitution des Apigenins ergäbe sich das Schema:



$$C_6H_3(OH) . (O . C . CH)CO . C_6H_3 : (OH)_2.$$

Das *Fett* des *Petersiliensamens* stellt nach E. v. Gerichten (1) wawellitartige Massen von concentrisch gruppirten Nadeln dar, schmilzt bei 28 bis 29^{0}, ist in kaltem Alkohol nicht, leicht in kochendem, sowie in Aether löslich und besteht aus den *Glyceriden* der *Oel-, Palmitin-* und *Stearinsäure*.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1126.

A. Hilger (1) theilt eine Arbeit von E. Hoffmann über das *Hesperidin* mit. Dasselbe wurde aus der bitteren unreifen trockenen Orangenfrucht des Handels (Poma aurantii immaturi) dargestellt, in dem dieselbe, gröblich zerkleinert, zuerst mit kaltem Wasser, dann mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, die 1 Proc. Kaliumhydroxyd enthielt, extrahirt wurde. Die kalische Lösung mit Salzsäure übersättigt läſst dichte gelbliche Sphärokrystalle des Hesperidins fallen, die in Kalilauge (5 Proc.) gelöst und mit viel Alkohol versetzt harzige Massen abscheiden und hierauf abermals mit Salzsäure gefällt und durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Essigsäure rein weiſs erhalten werden. Das *Hesperidin* krystallisirt aus Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in feinen weiſsen mikroskopischen Nadeln, es fällt durch Salzsäure aus wässerigen kalischen Lösungen in Sphärokrystallen, aus alkoholisch-kalischen Lösungen in Nadelaggregaten und Sphärokrystallen. Es ist in kaltem Wasser fast nicht löslich, schwer (5000 Thl.) in heiſsem, leichter in Alkohol und besonders heiſser Essigsäure, nicht in Aether, Benzol, fetten und ätherischen Oelen. Verdünnte Säuren sind auch beim Kochen ohne Einwirkung, conc. Schwefelsäure zersetzt unter Rothfärbung, Alkalien lösen dasselbe farblos, die Flüssigkeiten werden aber bald gelb bis orange, auch Aetzerdalkalien, Kohlensäure, basisches Bleiacetat wirken lösend. Metallsalze fällen Hesperidin nicht, kalische Kupferoxydlösung wird von demselben nicht reducirt. Hesperidin mit verdünntem Aetzkali zur Trockne gedampft, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und gelinde erwärmt giebt charakteristische Färbungen von Roth bis Violett, mit Aetzkali verschmolzen liefert es *Protocatechusäure*. Dem Hesperidin kommt die Formel $C_{18}H_{21}O_9$ zu, es ist ein Glucosid, das mit verdünnten Säuren Glucose und einen krystallisirten Spaltungskörper, das *Hesperetin* $C_{12}H_{11}O_4$, liefert; dasselbe, sowie sein Spaltungsproduct giebt, mit Alkali behandelt, einen alkoholartigen flüchtigen Körper und eine Säure,

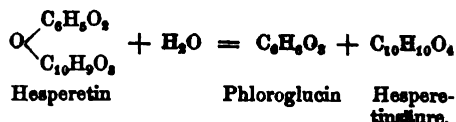
(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 26; N. Rep. Pharm. 25, 129.

als Endproduct tritt Protocatechusäure auf (1). E. Paternò und G. Briosi (2), die gleichzeitig eine Untersuchung des genannten Glycosids unternahmen, gewannen dasselbe nach der Methode von Pfeffer (3), indem Sie zerschnittene und reife Apfelsinen mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 3 Thl. Wasser übergossen, Kalilauge zufügten und das nach einigen Tagen gewonnene Filtrat mit Salzsäure fällten. Durch Wiederholung dieses Verfahrens wird ein vollständig reines Product nicht erhalten, wohl aber durch Lösen in heifser Essigsäure, die nach dem Erkalten zuerst eine braune harzige Masse absetzt, dann aber fast reine *Hesperidin*krystalle fallen läfst. Den Schmelzpunkt fanden Sie bei verschiedenen Fractionen mit 243 bis 245°, also nahe dem des *Limonins*, 244°. Der Gehalt an C wurde mit 53·8 und 53·08, der an H mit 5·88 und 5·95 gefunden. Stickstoff war nicht nachzuweisen. Mit Ammoniak zur Trockne verdampft zersetzt sich das *Hesperidin*, mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht, die Einwirkung von Chloracetyl und Aetzbaryt gab gleichfalls keine Resultate. Es löst sich leicht in *Anilin*, Aether scheidet aus dieser Flüssigkeit bisher nicht untersuchte Sphärokrystalle ab. Das *Hesperidin* wurde von Ihnen bisher in den Früchten von Citrus aurantium Risso, dann aber auch in denen von C. limonum, C. medica u. a. aufgefunden.

Die *Spaltungsproducte* des *Hesperidins* sind von E. Hoffmann (4) ausführlicher untersucht worden. Das Hesperidin $C_{16}H_{14}O_6$ wird durch Krystallisiren aus Aether rein erhalten; es bildet weifse Krystalle von intensiv süfsem Geschmack, die in Alkohol fast nicht, aber in kaltem Wasser löslich sind. Es schmilzt bei 223°, giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, ist in Alkalien löslich und wird der kalischen Flüssigkeit durch Aether nicht entzogen. Bleiacetat fällt es. Mit Kaliumhydroxyd auf 100°

(1) Eine wie es scheint detaillirtere Beschreibung der besprochenen Resultate, in den Sitzungsberichten der physikalisch-medicinischen Gesellschaft, Erlangen 1876, abgedruckt, lag dem Bearbeiter nicht vor. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 250; Gazz. chim. ital. 1876, 169. — (3) Botan. Zeitung 1874, 481. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 685.

erhitzt zerfällt es sehr annähernd quantitativ in *Hesperetinsäure* und *Phloroglucin* nach der Gleichung :



Mit Wasser im verschlossenen Rohr auf 250° erhitzt bildet es ein stark nach Vanille riechendes Product. — Die *Hesperetinsäure* $C_{10}H_{10}O_4$ bildet sich sowohl aus Hesperidin, wie auch aus dem Hesperetin durch Einwirkung von Alkalien u. z. bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung einer geringen Menge eines zimmtaldehydartig riechenden Körpers, bei höherer Temperatur unter vollständiger Oxydation. Die durch Salzsäure gefällte Säure wird in das lösliche Kalksalz übergeführt, die färbenden Antheile werden durch Bleiacetat entfernt, nochmaliges Fällen mit Essigsäure und Krystallisiren aus Alkohol liefert sie rein. Sie schmilzt bei 225°, sublimirt bei 223°, indem ein Theil zu einem vanillinartigen Körper zerfällt. Das *Kalk-* und *Barytsalz* krystallisiren in kurzen rhombischen Prismen, das *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich. Alle drei entwickeln, erhitzt, einen Eugenol ähnlichen Geruch. *Schmelzendes Aetzkali* spaltet die *Hesperetinsäure* in Essig- und Protocatechusäure. Für das *Hesperidin* stellt Hoffmann jetzt die Formel $C_{22}H_{26}O_{12}$ auf, den Zerfall desselben erklärt Er ohne Aufnahme von Wasser. Die von Paternò und Briosi mitgetheilten Analysenresultate differiren von den Seinen und von den von obiger Formel verlangten nach Ihm nur wegen ungenügender Trocknung. Als einzige Methode, das *Hesperidin rein* zu erhalten, bezeichnet Er die Krystallisation heiſs gesättigter alkoholischer Lösungen in einer Glasretorte, aus der abdestillirt und in die gleichzeitig beständig gesättigte Flüssigkeit zugefügt wird. E. Hoffmann (1) beschreibt ferner das sog. *Hesperidin* von de Vrij. Das Material hatte de Vrij aus dem wässerigen Theile des Destillationsrück-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 690.

standes der Blüthen von Citrus decumana, welcher Baum in den höher gelegenen Theilen Javas wächst, erhalten. Dasselbe ist nicht identisch mit Hesperidin, wird deshalb von Hoffmann *Aurantiin* genannt, ist auch ein Glycosid, liefert bei Spaltung mit Säuren keinen eigenthümlichen Zucker, wie Dehn (1) behauptete, sondern *Glycose*. Es erscheint in schön ausgebildeten kleinen Prismen des klinorhombischen Systems und von gelber Farbe, ist in heifsem Wasser sehr leicht, schwer (300 Thl.) in kaltem löslich. Es verliert bei 100° 14 Proc. Wasser, wird hierbei undurchsichtig und schmilzt bei 171°. Eisenchlorid färbt es braunroth, die Einwirkung der Alkalien ist ähnlich wie beim Hesperidin, das *Spaltungsproduct* aber von dem Hesperetin verschieden. Schmelzendes Aetzkali liefert eine sich mit Eisenchlorid färbende Substanz, die nicht Protocatechusäure ist. Die *Formel* des *Aurantiins* ist wahrscheinlich $C_{23}H_{26}O_{12} + 4 H_2O$. Wie Ihm de Vrij mittheilte, ist das auf Java von letzterem aus den Blüthen von Murraya exotica dargestellte *Murrayin* auch ein Glycosid. Ein von de Vrij aus den Orangenschalen (Albedo cort. aurans) dargestellter Körper ist nach Hoffmann reines Hesperidin :

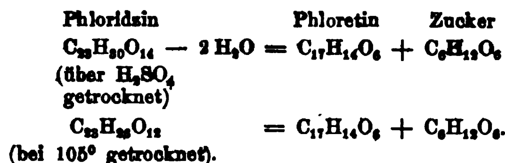
		Zusammensetzung	Schmelzpunkt	Phenolreaction
1.	Hesperidin	$C_{22}H_{26}O_{12}$	245°	braunroth
2.	Aurantiin	$C_{23}H_{26}O_{12} + 4 H_2O$	171	?
3.	Murrayin	$C_{18}H_{22}O_{10}$ ¹)	170	blaugrün
4.	Lemonin	?	245	?

¹) nach Blas.

J. Löwe (2) hat bei der Analyse des lange über Schwefelsäure getrockneten *Phloridzins* Zahlen erhalten, die die Formel $C_{22}H_{30}O_{14}$ ergeben; das auf 100 bis 105 erhitzte Glucosid zeigte sich als $C_{22}H_{26}O_{12}$, der Gewichtsverlust entsprach $2 H_2O$. Das *Phloretin* gab bei 110° getrocknet Zahlen (3), aus denen Löwe die Formel $C_{17}H_{14}O_6$ berechnet. Phloridzin wird weder von

(1) Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie 1865, 564. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 28. — (3) Der Kohlenstoffgehalt ist durchwegs bedeutend niederer, bis zu 0·7 Proc. gefunden worden.

Blei- noch Barytsalzen gefällt, schon in reinem Wasser auf 110° erhitzt spaltet es sich in *Phloretin* und Traubenzucker, ebenso wenn es in Substanz auf 130° erhitzt wird. Diese Zersetzung erklärt Löwe durch die Gleichungen :



$$\underset{\text{Phloridzin}}{C_{23}H_{30}O_{14}} - 2\,H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{17}H_{14}O_6} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

(über H_2SO_4 getrocknet)

$$C_{23}H_{26}O_{12} = C_{17}H_{14}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

(bei 105° getrocknet).

Die Spaltung des *Phloretins* in *Phloretinsäure* und *Phloroglucin* erfolgte dann nach :



$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{17}H_{14}O_6} + H_2O = \underset{\text{Phloretinsäure}}{C_{11}H_{10}O_4} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3},$$

wobei Löwe Differenzen von 0·9 Proc. C und 1·4 Proc. H zwischen Seiner Phloretinsäureformel und den von Hlasiwetz(1) gefundenen Zahlen als unerheblich bezeichnet.

R. Nietzki (2) gewann aus den blauen Blüthen von *Cichorium intybus* ein neues *Glucosid*. Die getrockneten Blüthen werden mit 60procentigem Alkohol heifs extrahirt, die Lösung bis zu vollständigem Verjagen des Alkohols abgedampft, filtrirt, schwach essigsauer gemacht, mit wenig Bleiacetat versetzt und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit nach dem Entbleien durch Schwefelwasserstoff zum Syrup verdampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt aus heifsem Wasser krystallisirt stellen blendend weifse, zu Sternen und Büscheln vereinigte Nadeln dar, die kaum in kaltem, leicht in heifsem Wasser, dann in Alkohol, nicht in Aether löslich sind, von Ammoniak, Aetzalkalien und Alkalicarbonaten mit goldgelber Farbe gelöst werden, in letzterem Falle ohne Kohlensäureentwickelung. Die Krystalle schmecken bitter, werden von conc. Schwefelsäure ohne Färbung gelöst, beim Erhitzen jedoch unter Verkohlung; conc. Sapetersäure löst zwiebelroth, beim Erwärmen wird Oxalsäure gebildet;

(1) Jahresber. f. 1855, 701; f. 1857, 324. — (2) Arch. Pharm. [3] 8, 327.

Eisenchlorid, conc. Salzsäure und Chlorwasser verändern nicht, ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt. Kaliumdichromat und Kaliumpermanganat wirken in saurer Lösung oxydirend. Bei 215 bis 220° schmilzt die Substanz unter Bräunung. Bei höherer Temperatur riecht sie nach Caramel und es sublimiren gelbe Nadeln. Die Zusammensetzung ist $C_{32}H_{34}O_{19} + 4^1/_2 H_2O$, das Krystallwasser entweicht vollständig erst bei 130°. Mit verdünnten Säuren gekocht spaltet sich das Glucosid in Traubenzucker und einen auch in heifsem Wasser fast unlöslichen Körper der Formel $C_{20}H_{14}O_9$ nach der Gleichung :



$$C_{32}H_{34}O_{19} + 2\,H_2O = C_{20}H_{14}O_9 + 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Letzterer erscheint in stark glänzenden und lichtbrechenden, fast farblosen Nadeln, die schwierig in Aether, leichter in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure löslich sind. Die Reactionen derselben sind denen seiner Muttersubstanz fast gleich, Eisenchlorid färbt indessen dunkelgrün, Chlorwasser vorübergehend carminroth. Der Schmelzpunkt liegt bei 250 bis 255°. Bei noch höherer Temperatur sublimirt die Substanz in glänzenden Blättern. Mit schmelzendem Aetzkali sowie mit Chamäleonlösung behandelt liefert sie amorphe braune Substanzen, Kaliumdichromat und Schwefelsäure wirken fast nicht ein, Salpetersäure giebt beim Erwärmen keine Oxalsäure, Brom erzeugt einen blutrothen harzartigen Körper. Krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden. Dieses Spaltungsproduct ist neben dem Glucosid schon in den Cichoriumblüthen enthalten, keiner der zwei Körper scheint aber in den anderen Pflanzentheilen vorzukommen. In den Blüthen von *Centaurea Cyanus* wurde ein *krystallisirter*, obigem Spaltungsproduct sehr ähnlicher *Körper* gefunden, der aber von Eisenchlorid nicht grün gefärbt wird.

Eiweifskörper.

H. Ludwig (1) hat die wichtigsten Arbeiten über die *Eiweifskörper* zusammengestellt und einige neue Beobachtungen hinzugefügt. Er erhielt aus dem *Roggenmehl* eine dem Weizenkleber ähnliche Substanz. Durch Dialyse konnte Ludwig die Salze vom Eiweifs nicht vollständig entfernen. Chlorsäure, arsenige Säure, Milchsäure, Milchzucker und Kälberlaab erzeugten in Albuminlösungen keine Fällung, im Gegensatz zu Lehmann's Angaben. Jodkalium, jods. und chlors. Kalium, Cyankalium und Rhodankalium gaben in Eiweifslösungen Niederschläge.

P. Schützenberger (2) veröffentlicht den Schlufs Seiner (3) Untersuchungen über die *Eiweifskörper*. Bei der Zerlegung tritt für jedes Atom Stickstoff des Eiweifskörpers 1 Mol. Wasser in den Procefs. Die Amidoverbindungen, welche allein das in Lösung gebliebene Gemenge bilden, existiren im Eiweifs in Form von Imiden. Das Amidogemenge enthält Körper aus drei Reihen : 1) Reihe des Leucins $C_nH_{2n+1}NO_2$, 2) Reihe der Amidosäuren der Acrylsäurereihe $C_nH_{2n-1}NO_2$, 3) Reihe der Asparaginsäure $C_nH_{2n-1}NO_4$.

A. Secretan (4) hat Untersuchungen über die *Fäulnifs der Eiweifskörper*, insbesondere bezüglich der Frage, ob dabei Fett gebildet wird, angestellt. Er brachte vollkommen entfettete Eiweifskörper in fliefsendes Wasser, in stehendes Wasser und vergrub sie in die Erde; nach mehreren Monaten wurden die Producte untersucht, es stellte sich dabei heraus, dafs aus dem Eiweifs kein Fett gebildet wurde. Unter den Fäulnifsproducten wurde auch eine neue, dem Indol ähnliche Substanz gefunden.

R. Sachsse (5) hat die *Proteïnkrystalloïde* von *Bertholetia excelsa* untersucht. Die Proteïnkörner wurden aus der Paranufs durch Auskneten mit Provenceröl abgeschieden, nach Ent-

(1) N. Rep. Pharm. 25, 385. — (2) Chem. Centr. 1876, 280; Bull. soc. chim. [2] 25, 147. — (3) Jahresber. f. 1875, 808. — (4) N. Arch. ph. nat. 55, 168. — (5) Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. Leipzig 1876, 28.

fernung des Oeles durch Abgiefsen und Waschen mit Aether wurden die Körner mit Alkohol gelinde geknetet, schliefslich in Wasser von 40 bis 50° gelöst, durch einen Warmwassertrichter filtrirt und in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet; es schieden sich Scheibchen ab, die hie und da noch unter dem Mikroskope Spuren verquollener Flächen zeigten. Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse folgende: Kohlenstoff 51, Wasserstoff 7·25, Stickstoff 18·06, Sauerstoff 21·51, Phosphorsäureanhydrid 0·82, Schwefel 1·36, Asche 0·76 Proc.

F. Farsky (1) hat *Verbindungen der Eiweifskörper mit Salicylsäure* dargestellt. Er liefs Salicylsäure in verschiedener Weise auf Hühnereiweifs, Caseïn, Fibrin und Syntonin einwirken und erhielt Producte, die im Mittel 14·16 Proc. Salicylsäure enthielten. Er giebt denselben die Formel:



$$C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22} + 2\,C_7H_6O_3.$$

100 Thl. destillirten Wassers lösen bei 40° 0·005136 Thl., bei 100° 0·00708 Salicylsäurealbumin; 100 Thl. Magensaft lösen bei 40° 0·00796 Thl. derselben Verbindung.

H. Haas (2) hat das *optische und chemische Verhalten* einiger *Eiweifskörper*, besonders der *dialysirten Albumine* untersucht und ist zu folgenden wesentlichen Ergebnissen gelangt: 1) Auf dem Wege der Dialyse ist es nicht möglich, dem *Eieralbumin* und dem *Serumalbumin* die anorganischen Salze vollständig zu entziehen. Das in den dialysirten Eiweifslösungen enthaltene trockene Eiweifs lieferte im Mittel noch 1 Proc. Asche. 2) Die möglichst salzarmen Albuminlösungen zeigen sowohl beim Kochen, als bei Zusatz von Alkohol mindestens starke Opalescenz, meistens aber starke Trübungen, ja sogar Niederschläge. Die Veränderung, welche hier das Eiweifs bei Gegenwart nur geringer Salzmengen erleidet, ist dieselbe, wie in natürlichen Eiweifslösungen, wenn auch das äufsere Aussehen der Flüssigkeiten in beiden Fällen ein verschiedenes ist und

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 74, 49. — (2) Chem. Centr. 1876, 795, 811, 824; Pflüger's Arch. Physiol. 13, 378; Prager medic. Wochenschr. 1876, Nr. 34, 35, 36.

man mufs auch den Vorgang beim Kochen einer möglichst salzarmen Eiweifslösung als Coagulation auffassen. 3) Die flockige Fällung des Albumins durch Salzsäure und ein saures Phosphat ist strenge gebunden an das gegenseitige Mengenverhältnifs zwischen Albümin und fällender Substanz, aber vollkommen unabhängig von der Concentration. Die Fällung des Albumins durch Säure in der Form von Flocken wäre demnach ein chemischer Vorgang; die Fällung des Albumins durch Salze dagegen wird bedingt durch den Wassergehalt der Lösung und dürfte demnach nur physikalischer Natur sein. 4) Die Reaction der Albuminlösung am Ende der Dialyse war öfter eine saure, selbst wenn man vorher überschüssiges Alkali oder kohlens. Alkali zugesetzt hatte; es ist nicht zu entscheiden, ob die saure Reaction dem Albumin eigen ist, oder bedingt wird durch fremde, das Albumin begleitende Substanzen. Haas hält nach Seinen Erfahrungen die neutrale Reaction der reinen Albuminlösungen für wahrscheinlicher. 5) Das specifische Drehungsvermögen des Eieralbumins beträgt — 38·08°, das des Serumalbumins wurde in zwei Versuchen — 62°, in einem dritten Versuche — 55·75° gefunden; das specifische Drehungsvermögen der aus Ascitesflüssigkeit dargestellten *fibrinogenen Substanz* betrug — 59·75° und das von *Natronalbuminat* — 55°. 6) Die in natürlichen Eiweifslösungen enthaltenen Salze ändern das specifische Drehungsvermögen des Eieralbumins nicht, gleichgültig in welcher Menge sie vorhanden sind.

G. Witz (1) giebt an, dafs man im Mittel aus 366 Stück *Hühnereiern* 1 kg reines trockenes *Albumin* und 4 kg Eigelb erhält. Aus dem Blute eines Ochsen erhält man 750 bis 800 g, aus dem eines mittelgrofsen Kalbes 350 bis 400 g, aus einem Hammel 200 g *Serumalbumin*. Der jährliche Fleischconsum von je 6 Einwohnern einer grofsen Stadt ermöglicht die Production von 1 kg Blutalbumin. Die Eieralbuminlösungen zeigen bei

(1) Dingl. pol. J. 219, 84, 93.

17·5° folgende Gehalte an festem Albumin (mit 15 Proc. hygroskopischem Wasser) :

Albumin in 100 Thl.	Aräometergrade n. Beaumé	Spec. Gew.
1	0·37	1·0026
2	0·77	1·0054
3	1·12	1·0078
5	1·85	1·0130
10	3·66	1·0261
15	5·32	1·0384
20	7·06	1·0515
25	8·72	1·0644
30	10·42	1·0780
35	12·12	1·0919
40	13·78	1·1058
45	15·48	1·1204
50	17·16	1·1352
55	18·90	1·1511.

J. Soyka (1) findet durch vergleichende Versuche, daſs *Acidalbumin* und *Alkalialbuminat* in ihren Reactionen durch nichts unterschieden sind, auch der bisher angenommene Unterschied bezüglich der Fällbarkeit durch Säuren bei Gegenwart von Alkaliphosphat existirt nicht, beide Körper verhalten sich in ihren alkalischen Lösungen bei Gegenwart von neutralem Alkaliphosphat bezüglich der Fällbarkeit durch Säuren ganz gleich. Wie eine alkalische phosphathaltige Lösung von Albuminat, kann auch eine solche Acidalbuminlösung bis zum Auftreten der sauren Reaction mit Säure versetzt werden, ohne daſs Fällung eintritt. An der Grenze der Fällbarkeit reagiren die noch klaren Lösungen amphoter und enthalten dann auf 1 Mol. des neutralen Phosphats (M_2HPO_4) 9 Mol. des sauren (MH_2PO_4), nimmt die relative Menge des sauren Phosphats weiter zu, so tritt Fällung ein. Soyka schlägt vor, die Namen Albuminat und Acidalbumin beizubehalten und den Körper, der einmal an Säure gebunden, Acidalbumin, das anderemal an eine Base

(1) Chem. Centr. 1876, 361, 377, 392; Pflüger's Arch. Physiol. 12, 347.

gebunden Albuminat genannt wird, *Proteïn* zu nennen. Soyka ist der Ansicht, dafs man keineswegs, trotz der übereinstimmenden Reactionen, berechtigt sei, anzunehmen, dafs Acidalbumin und Albuminat in ihrer Zusammensetzung und Constitution identisch sind. Wenn auch Albuminat und Acidalbumin aus Albumen bereitet keine Unterschiede der Niederschläge zeigen, so sind doch solche wahrzunehmen, wenn man diese Niederschläge mit jenen aus Syntonin und Albuminat vergleicht, die aus Fleisch dargestellt worden sind. Ob diese Unterschiede von einer Verschiedenheit der Proteïne dieser Substanzen, oder von Beimengungen herrühren, läfst sich dermalen nicht entscheiden. Weder die Resultate der Elementaranalysen noch die Resultate der Zersetzungen, wie sie von Nasse (1) vorgenommen wurden, können zur Lösung dieser Frage beitragen. Soyka rechnet die Acidalbumine und Albuminate zu einer und derselben Eiweifsgruppe (sie unterschieden sich nur insofern, als sie beide dieselbe Substanz, das Proteïn, einmal an Säure, das anderemal an Basis gebunden enthalten) und theilt die löslichen Eiweifskörper in drei Gruppen : Albumine, Proteïne, Globuline.

H. v. Bamberger (2) bereitet *lösliches Quecksilberalbuminat*, indem Er Eiweifslösung (Hühnereiweifs) mit der eben zureichenden Menge von Quecksilberchloridlösung versetzt und den dadurch entstehenden Niederschlag durch Zugabe einer Kochsalzlösung auflöst. Eine solche Lösung des Quecksilberalbuminats empfiehlt Er zu hypodermatischen Injectionen in den Fällen, wo man früher Sublimatinjectionen anwendete.

O. Hammarsten (3) hat ausführlich die Ergebnisse einer Untersuchung über die *Fibringerinnung* mitgetheilt.

(1) Jahresber. f. 1873, 836. — (2) Wien. med. Wochenschr. 1876, Nr. 11; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 961. — (3) Bull. soc. chim. [2] **25**, 183; Nova Acta societ. scientiarum Upsal. [3] **10**, 1.

Pflanzenchemie.

J. Boehm (1) hat Seine (2) Untersuchungen über den *vegetabilischen Nährwerth der Kalksalze* ausführlich veröffentlicht.

J. Boehm (3) erhielt bei Versuchen über die *Aufnahme von Wasser und Kalksalzen durch die Blätter der Feuerbohne* folgende Resultate: 1) Stärkehaltige Primordialblätter der Feuerbohne können bisweilen bis auf ein Fünftel ihres Gewichtes eintrocknen, ohne dafs einzelne Stellen derselben die Fähigkeit verlieren, in sauerstofffreier Wasserstoffatmosphäre durch innere Athmung Kohlensäure zu bilden und diese dann im vollen Tageslichte zu zerlegen. 2) Primordialblätter der Feuerbohne, bis über die Hälfte ihres Gewichtes eingetrocknet, erlangen ihre ursprüngliche Frische und Turgescenz, wenn sie, mit Ausnahme der Stiele, unter Wasser getaucht werden. 3) Bis zu einem gewissen Grade eingetrocknete und dann unter Wasser wieder frisch gewordene Blätter vertrocknen an der Luft viel schneller, als eben abgeschnittene. 4) Werden die Wurzeln von in kalkhaltigem Wasser oder in Nährstofflösungen gezogenen Feuerbohnen in feuchte Tücher eingeschlagen und an trockener Luft liegen gelassen, bis die Blätter die Hälfte ihres Gewichtes verloren haben, so erholen sich die Pflanzen nicht mehr, wenn sie unter Glasglocken mit den Wurzeln in Wasser getaucht werden, sie werden aber wieder frisch und turgid, wenn man sie mit Ausnahme der Wurzeln in Wasser einsenkt. In die ursprünglichen Verhältnisse zurückversetzt, wachsen sie dann in der Regel in normaler Weise fort oder es welken nur die zarteren Stengelspitzen. 5) Werden Keimpflanzen der Feuerbohne nach Entfernung der zweiten Internodien über den Kotylen abgeschnitten und je eines der bereits ausgewachsenen Primordialblätter unter Wasser getaucht, so erhalten sich auch das andere Blatt und der Stengel vollkommen frisch. Verhindert man die

(1) Chem. Centr. 1876, 250, 265. — (2) Jahresber. f. 1875, 819. — (3) Landw. Versuchsst. 1877, erstes Heft.

Erschöpfung des Wasserblattes, indem man die Pflanzen täglich während 1 bis 2 Stunden in vollem Tageslichte in kohlensäurehaltige Luft bringt, so kann der Versuch mit gleichem Resultate wochenlang fortgesetzt werden. Es haben somit nicht nur welke Blätter die Fähigkeit, sich selbst von Seite der Epidermis her wieder mit Wasser zu versorgen, sondern es können auch frische Blätter in gewissem Sinne für andere Blätter derselben Pflanze die Wurzeln ersetzen. Läfst man aber bei dem eben beschriebenen Versuche die durch ein Stengelstück verbundenen Primordialblätter, bevor man eines derselben unter Wasser taucht, etwas abwelken, so erholt sich das an der Luft gebliebene Blatt nicht mehr. 6. Keimpflanzen von Feuerbohnen, deren Wurzeln in destillirtes Wasser tauchen, erhalten sich, wenn auch oft nur kümmerlich, bis zum vollendeten Aufbrauche der Reservestoffe, wenn deren Stengel und Blätter in kalkhaltiges Wasser getaucht werden. Es können demnach die genannten Pflanzen mittelst der Oberhaut nicht nur Wasser, sondern auch die zu ihrer Entwickelung unentbehrlichen Kalksalze aufnehmen. 7) Die Entwicklung der Keimpflanzen von Phaseolus multiflorus wird nicht gehindert, wenn sie mit kalkhaltigem Wasser, welches ein prom. reine Carbolsäure enthält, ernährt werden.

J. Boehm (1) theilt mit, dafs, wenn man *grüne Zweige* von Holzpflanzen unter ausgekochtem Wasser dem directen Sonnenlichte aussetzt, sich bisweilen mehr Gas abscheidet, als dem Volumen der Versuchszweige entspricht; die späteren Portionen des Gases sind fast reiner *Sauerstoff*.

E. Pollacci (2) liefert weitere (3) Betrachtungen über den *während der Vegetation aus den Pflanzen sich entwickelnden freien Wasserstoff*.

E. Pollacci (4) erinnert daran, dafs Er schon 1862 dargethan habe, dafs der bei dem Schwefeln des Weinstockes sich entwickelnde Schwefelwasserstoff auf das Oïdium tödlich wirke

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 810; Ann. Chem. 185, 248. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 258. — (3) Jahresber. f. 1875, 818. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 84.

und bringt dafür neue Versuche bei. Im Anschlusse an Versuche von F. Selmi (1) über Erzeugung von Wasserstoff bei der Vegetation von niederen pflanzlichen Organismen zeigt Pollacci, dafs auch andere Pflanzen und Pflanzentheile Schwefelwasserstoff entwickeln, wenn sie mit Schwefel bestreut werden. Das Gas entwickelt sich besonders reichlich an den Theilen, an welchen die Vegetationsvorgänge am thätigsten sind.

A. Barthelemy (2) zieht aus Versuchen über die *Aufnahme der Dicarbonate* aus den natürlichen Wässern durch die Pflanzen folgende Schlüsse. 1) Es giebt eigene Wurzeln für die Aufnahme von Gasen und solche für die Aufnahme von Flüssigkeiten und gelösten Mineralsubstanzen. 2) Die Wurzeln machen zwei Stadien im Leben durch, das der Entwickelung und das der Reife, in dem letzteren können durch Abschuppung der Epidermis Erscheinungen der Osmose eintreten. 3) Die Pflanzen nehmen aus den natürlichen Wässern mehr vom Wasser, als von den Dicarbonaten auf; bei raschem Vertrocknen der Blätter oder während der Blüthezeit kann das Entgegengesetzte stattfinden. 4) Die Menge der aufgenommenen Dicarbonate steht im Zusammenhange mit der Menge des aufgesaugten Wassers. 5) Während der Nacht scheinen die Pflanzen etwas von den Tags über aufgenommenen Dicarbonaten auszuscheiden. 6) Die von verschiedenen Pflanzen bei gleicher Wasseraufnahme aufgenommenen Quantitäten von Dicarbonaten sind verschieden. 7) Von dem aufgenommenen Dicarbonat giebt die Pflanze beim Einbringen in destillirtes Wasser etwas ab. 8) Die Menge der aufgenommenen Dicarbonate ist nicht im Zusammenhange mit der Geschwindigkeit des Wachsthumes, die in den natürlichen Wässern gelösten Dicarbonate spielen demnach bei der Respiration der Pflanzen keine Rolle. 9) Die Wurzeln geben Kohlensäure ab, welche die Dicarbonate im Zustande der Sättigung erhält. 10) Viele dieser Punkte stimmen auch für solche Versuche, bei denen die Pflanzen unter veränderten Bedingungen,

(1) Jahresber. f. 1875, 818. — (2) Compt. rend. 82, 548.

nämlich in concentrirten Lösungen und unter Anwendung poröser Gefäfse gezogen wurden.

J. Boehm (1) hat über *Stärkebildung in den Chlorophyllkörnern* Versuche angestellt; Er kam zu folgenden Resultaten : 1) Die bisherige Ansicht, dafs alle Stärke, welche in entstärkten Chlorophyllkörnern von Pflanzen auftritt, wenn diese dem vollen Tageslichte ausgesetzt werden, ein unmittelbares Assimilationsproduct der Kohlensäure sei, ist unrichtig. 2) Jene Lichtintensität, welche hinreicht, um grüne Pflanzen zur Zerlegung der Kohlensäure zu befähigen, bewirkt auch eine Wanderung der Stärke aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner. 3) In directem Sonnenlicht erfolgt bei Phaseolus multiflorus der Transport einer nachweisbaren Stärkemenge aus dem Stengel in die Chlorophyllkörner der Blätter schon innerhalb 10 bis 15 Minuten. 4) Versuche über autochthone Stärkebildung (in Folge unmittelbarer Assimilation von Kohlensäure) in den Chlorophyllkörnern können nur mit völlig stärkefreien Pflanzen oder mit entstärkten, abgeschnittenen Blättern gemacht werden. 5) Die Entstärkung abgeschnittener Blätter (oder Blattstücke) der Feuerbohne erfolgt in schwachem diffusem Tageslichte oder im Dunkel ebenso schnell, wie jener, welche mit der unversehrten Pflanze in Verbindung blieben. Nicht sehr amylumreiche Blätter werden auch entstärkt, wenn sie in gröfseren offenen Gefäfsen ganz oder theilweise unter Wasser getaucht werden, nicht aber in sauerstofffreiem Wasser oder in reinem Stickstoff oder Wasserstoffgas. 6) Noch im Wachsthum begriffene abgeschnittene und entstärkte Blätter von bei schwacher Beleuchtung gezogenen Feuerbohnen bilden in vollem Tageslichte in kohlensäurehaltiger Atmosphäre nicht nur Wurzeln aus den Blattstielen, sondern vergröfsern auch ihren Querdurchmesser, selbst wenn sie nur mit destillirtem Wasser befeuchtet werden, um beiläufig ein Drittel. 7) Ganz junge Primordialblätter der Keimpflanzen von

(1) Chem. Centr. 1876, 109, 473, 488; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 73, 39; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 123.

Feuerbohnen, welche im Dunkeln oder im schwachen diffusen Tageslichte gezogen wurden, sind nicht stärkefrei, sondern enthalten in den Rippen und unteren Mesophyllzellen sehr viel, in dem Palissadengewebe etwas Stärke. 8) In destillirtem Wasser und unter Einflufs des vollen Tageslichtes unter Glasglocken über Kalilauge gezogene Keimpflanzen der Feuerbohne erreichen kaum eine Länge von 10 cm; es verschrumpfen dann die Stengel unterhalb der Primordialblätter. Diese sind in der Regel ganz stärkefrei. 9) Von abgeschnittenen stärkefreien Primordialblättern der Feuerbohne wird in directem Sonnenlichte in einer nahezu 8 Proc. Kohlensäure enthaltenden Atmosphäre schon innerhalb 10 bis 15 Minuten eine nachweisbare Menge von Stärke gebildet (bei Blättern, die in bewegter freier Luft insolirt wurden, geschah diefs erst nach $^3/_4$ Stunden). Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs sich der Kohlenstoff der zerlegten Kohlensäure mit Wasser unmittelbar zu Stärke verbindet. 10) Keimpflanzen der Feuerbohne, welche in mit Nährstofflösung befeuchtetem Quarzsande, und solche, die in humusreicher Gartenerde bei schwacher Beleuchtung oder in vollem Tageslichte unter Glasglocken über Kalilauge aus gleich schweren Samen gezogen werden, gehen gleichzeitig zu Grunde. Keimpflanzen, welche man in humusreichem Boden so lange in schwachem Tageslichte cultivirt, bis aus denselben (mit Ausnahme der Blattkissen und Spaltöffnungszellen) alle Stärke verschwunden ist, bilden dann bei intensiver Beleuchtung in kohlensäurefreier Luft keine Stärke und sterben nicht später, als gleichzeitig und in gleicher Weise behandelte, aber in Sand gezogene Pflanzen. Es nehmen die Keimpflanzen der Feuerbohne aus dem Boden demnach weder organische Kohlenstoffverbindungen, noch Kohlensäure (in nachweisbarer Menge) auf.

Boussingault (1) liefs Maissamen in kohlensäurefreier Luft auf Quarzsand sich entwickeln und fand, dafs das Wachsthum ebenso wie in freier Atmosphäre vor sich ging. Beim

(1) Compt. rend. 82, 788; Ann. chim. phys. [5] 8, 433.

Keimen entsteht Kohlensäure, welche sich unter Einwirkung des Lichtes zerlegt und von der der Kohlenstoff assimilirt wird. Die verwendeten Samen wogen im trockenen Zustande 0·7428 g, die trockenen Pflanzen 0·6894; der Verlust vertheilt sich auf Kohlenstoff und Sauerstoff vorwiegend, welche als Kohlensäure am Schlusse des Versuches in der Luft des Gefäfses vorhanden waren, in dem das Wachsthum der Pflanzen vor sich ging. Pasteur (1) bespricht, anknüpfend an die vorausgegangene Mittheilung Boussingault's, die Entwicklung der Vibrionen und von Mycoderma aceti.

A. Stutzer (2) zog junge Keimpflanzen in Nährlösungen und in einer Atmosphäre, die in einigen Fällen aus reinem Kohlenoxyd, in anderen Fällen aus Luft und 3 bis 4 Proc. Kohlenoxyd, ferner aus Luft, Wasserstoff und Kohlenoxyd bestand. Die Pflanzen wurden in allen Fällen bald matt und starben am 10. bis 11. Tage ab. Es scheint demnach, dafs die Assimilation des Kohlenstoffs in der Pflanze nicht in der von Baeyer (3) angedeuteten Weise stattfinde.

A. Stutzer (4) hat Vegetationsversuche angestellt, um die verschiedenen Ansichten über die *Bildung der Kohlehydrate in den Pflanzen* zu prüfen. Keimpflanzen von *Brassica Rapa* wurden in Nährlösungen gezogen, denen oxalsaures, resp. weinsaures Calcium zugesetzt war; der Luft, in welcher die Pflanzen sich befanden, war vorher die Kohlensäure entzogen worden. Die Pflanzen nahmen Oxalsäure und Weinsäure an Stelle der atmosphärischen Kohlensäure auf, bildeten neue Blätter und vermehrten ihr Trockengewicht. Wasserpflanzen, die in gleichen Nährlösungen gezogen wurden, zeigten im directen Sonnenlichte starke Sauerstoffexhalation. Als die Versuchsbedingungen dahin abgeändert wurden, dafs während der ganzen Versuchsdauer die die Pflanzen umgebende Luft kohlensäurefrei erhalten wurde, zeigte sich, dafs die Oxalsäure nicht assimilirt wurde; die

(1) Compt. rend. 82, 792. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1570. — (3) Jahresber. f. 1870, 897. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1395.

Pflanzen starben bald ab und verminderten ihr Trockengewicht; es kann also die Oxalsäure, entgegen der Liebig'schen Ansicht, kein Uebergangsglied der atmosphärischen Kohlensäure zu den Kohlehydraten sein, sie mufs, um in den Ernährungsprocefs einzutreten, zuerst zu Kohlensäure oxydirt werden. Anders verhält sich die Weinsäure; die Pflanzen vegetiren in einer Nährlösung, welche Weinsäure enthält, bei kohlensäurefreier Atmosphäre fort, es dienen also die beiden alkoholischen Gruppen als Baustoffe für die Pflanze. Aehnlich wie Weinsäure verhält sich Glycerin. Es können nach diesen Resultaten *Carboxylgruppen* indirect durch vorherige Oxydation, *alkoholische Gruppen* dagegen direct zur Stoffbildung in der chlorophyllhaltigen belichteten Pflanze verwendet werden. Bei Anwendung von Essigsäure- und Bernsteinsäuresalzen in den Nährflüssigkeiten nahmen die Pflanzen an Trockensubstanz zu, entwickelten neue Blätter, aber sie zeigten niemals ein so kräftiges Aussehen, wie die mit Weinsäure ernährten; es dürfte diefs darauf zurückzuführen sein, dafs, da zunächst Sauerstoff aufgenommen werden mufs, die Methyl- und Methylengruppe einer gröfseren Metamorphose unterliegt.

B. Corenwinder (1) schliefst aus den Resultaten von Vegetationsversuchen, dafs die Blätter der Pflanzen nicht nur aus der Kohlensäure der sie umgebenden Luft, sondern auch aus der in ihrem Gewebe circulirenden Kohlensäure den *Kohlenstoff assimiliren* können.

C. Kraufs (2) hat gefunden, dafs Keimpflanzen von Mais, deren Wurzeln in Wasser eintauchen, dem $^1/_{15}$ Methylalkohol zugesetzt ist, auch im Dunkeln allmählich ergrünen und dafs im Lichte gezogene grüne Maispflanzen ihre grüne Farbe nicht einbüfsen, wenn man ihnen im Finstern verdünnten Methylalkohol zur Aufnahme durch die Wurzeln darbietet. Kraufs formulirt die *Beziehungen des Chlorophylls zur Assimilation* folgendermafsen. Das *Leukophyll* veranlafst in Gemeinschaft mit

(1) Compt. rend. 82, 1159. — (2) N. Arch. ph. nat. 55, 335.

dem Protoplasma die Assimilation, somit die Erzeugung von freiem Sauerstoff, mit dem es sich zu *Chlorophyll* umwandelt, das wieder unter dem Einflusse der absorbirten Lichtstrahlen in *Leukophyll* übergeht.

P. B. Wilson (1) fand in dem Stroh von Weizen, welcher auf einem mit Infusorienerde versetzten Boden gewachsen war, bei der mikroskopischen Untersuchung des Rückstandes, welcher nach der Behandlung mit Salpetersäure blieb, Diatomaceenschilder. Er schliefst daraus, dafs die *Kieselsäure* in kleinen festen Partikelchen von den Pflanzen aufgenommen werde und dafs es daher für das Gedeihen kieselsäurehaltiger Pflanzen nothwendig sei, dafs der Boden fein vertheilte Kieselsäure enthalte, während kiesels. Verbindungen für die Pflanzen ohne Belang sind.

H. Struve (2) bespricht *osmotische Erscheinungen* bei Pflanzen- und Thierzellen, welche durch Einwirkung von Aether hervorgerufen werden. Wenn man verschiedene Pflanzentheile mit Aether übergiefst, so erfolgt reichliche Gasentwickelung und unter der Aetherschichte findet man eine sauer reagirende Flüssigkeit, die bei verschiedenen Pflanzen verschiedene Zusammensetzung zeigt. Struve behandelte auf diese Weise verschiedene Pilze aus der Familie *Bovista*, Weinlaub, Weintrauben, Blätter und Blüthen des Bilsenkrautes und endlich Blüthen von verschiedenen Pflanzen.

Balland (3) hat an der *Agave* durch Versuche constatirt, dafs die *Blätter und die Blüthen unzweifelhaft sich an der Bildung des Zuckers betheiligen*, welcher im Schafte enthalten ist.

P. Duchartre (4) vertritt gegenüber Cl. Bernard die Ansicht, dafs die *Blätter der Runkelrübe bei der Zuckerbildung eine wichtige Rolle spielen*.

M. Mercadante (5) glaubt auf Grund der Resultate von angestellten Versuchen schliefsen zu dürfen, dafs das *Arabin*,

(1) Sill. Am. J. [3] **11**, 373. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 248; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 601. — (3) Compt. rend. **82**, 914. — (4) Compt. rend. **83**, 30. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 83.

bisherigen Angaben entgegen, kein Umwandlungsproduct der Cellulose ist.

A. Mercadante (1) beobachtet, dafs *Gummi* an den Wänden der Pflanzenzelle und *Stärke* im Innern derselben sich fast gleichzeitig bilden. Später nimmt zwar das Gummi an Menge zu, die Stärke ab, aber das erstere wird nicht etwa aus der letzteren erzeugt, sondern es entsteht lösliche Särke, die zur Pflanzenernährung verbraucht wird. In *Graminaceen* konnte Mercadante während der verschiedenen Phasen des Keimens *kein Leucin* finden und glaubt demnach, dafs die Eiweifssubstanz der Leguminosensamen von der der *Graminaceen* verschieden ist.

J. R. Jackson (2) beschreibt unter dem Namen *Chiclegummi* eine in heifsem Wasser erweichende, der Gutta percha ähnliche Substanz, die wahrscheinlich von *Chrysophyllum glycyphlacum* abstammt.

A. W. Miller (3) hat die Erfahrung gemacht, dafs man statt des arabischen Gummis allenthalben das *Mezquitgummi* verwenden kann; Er beschreibt die Einwirkung einiger Reagentien auf dieses Gummi und stellt die Ergebnisse zusammen mit denen, welche unter gleichen Bedingungen das arabische Gummi liefert.

E. Reichardt (4) beweist durch Versuche, dafs die in neuerer Zeit aus China in den Handel kommende Pflanzengallerte *Agar-Agar Pararabin* ist.

E. v. Gorup-Besanez und H. Will (5) haben das von den zahlreichen Drüsen im Inneren des Schlauches verschiedener Species von *Nepenthes* abgeschiedene Secret, dessen eiweifsverdauende Eigenschaften schon von J. D. Hooker (6) beschrieben wurden, auf *peptonbildende* und *diastatische Fermente* untersucht. Das

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 581; Gazz. chim. ital. 1876, 97, 100. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 409. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 942. — (4) Arch. Pharm. [3] **9**, 107. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 673; N. Arch. ph. nat. **57**, 85; N. Rep. Pharm. **25**, 506. — (6) Nature **10**, Nr. 358, 366

nach dem Eindringen von Insecten abgesonderte Secret wurde von dem Secret, welches ohne Eindringen von Insecten abgeschieden war, getrennt untersucht; das erstere Secret, aus gereizten Drüsen stammend, war farblos, schwach opalisirend, geruchlos, von saurer Reaction, es erzeugte aus Blutfibrin, Hühnereiweifs, rohem Fleisch und Legumin Pepton, welches durch die Reaction mit Kupfervitriol und Kali nachgewiesen wurde; Leim ging in Lösung und verlor nach längerer Einwirkung des Secrets die Gelatinirungsfähigkeit, Stärke wurde *nicht* in Zucker verwandelt. Das aus nicht gereizten Drüsen stammende Secret wirkte auf Eiweifskörper für sich allein kaum peptonisirend, diese Wirkung trat jedoch bald ein auf Zusatz von wenig Salzsäure, Ameisensäure, Aepfelsäure, Citronensäure, schwächer bei Zusatz von Essigsäure oder Propionsäure. v. Gorup-Besanez und Will bezeichnen nach diesen Versuchen das *Nepenthessecret* der Analogie wegen als eine *pflanzliche Pepsinlösung*.

v. Gorup-Besanez (1) hat weitere Erfahrungen (2) über das Vorkommen von *diastatischen und peptonbildenden Fermenten in den Pflanzen* gesammelt. Er fand dieselben in den Samen von *Cannabis indica*, *Linum usitatissimum* und in der *gekeimten Gerste* und zwar sowohl im Luftmalz, als im Darrmalz. In ungekeimter Gerste, sowie in *Secale cornutum* und in *Lupinensamen* wurden diese Fermente nicht gefunden. Das durch wiederholte Fällung aus der Glycerinlösung durch Alkohol und Aether gereinigte Wickenferment (3) ist ganz weifs und pulverisirbar, es färbt sich selbst nach monatlangem Stehen nicht und verliert auch seine Wirksamkeit nicht; es enthielt 7·76 Proc. Asche und gab (nach Abzug der Asche) 4·3 Proc. Stickstoff. Es verdaut Fibrin, coagulirtes Eiweifs, letzteres langsam; das Verdauungsproduct giebt alle Peptonreactionen.

R. Sachsse (4) spricht die Meinung aus, dafs die Bildung von *Proteïnsubstanzen aus Asparagin* in der Weise in den Pflan-

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 28. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 822. — (3) Jahresber. f. 1874, 907. — (4) Sitzungsber. der naturf. Ges. zu Leipzig 1875, 26.

zen erfolge, dafs das Asparagin Wasser verliert und Aldehyde der Fettsäuren aufnimmt.

G. Missaghi (1) hat geprüft, ob der bei der Vegetation von *Schimmelpilzen* sich entwickelnde Wasserstoff im freien Zustande in die umgebende Luft übertrete, dabei aber nur negative Resultate erhalten.

A. Müntz (2) hat eine gröfsere Abhandlung über *Pilze* veröffentlicht. Er fand in den höheren Pilzen neben *Glycose*, *Mannit* und *Trehalose*, in den *Myxomiceten* Trehalose, dagegen in der *Hefe*, im *Mycoderma aceti*, *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo* keinen Zucker. Durch vergleichende Untersuchung findet Müntz, dafs *Mycose* und *Trehalose* identisch sind. Versuche über die *Respiration der Pilze* haben ergeben, dafs sich in den verschiedenen Pilzarten, wenn dieselben in einer sauerstofffreien Atmosphäre gehalten werden, alkoholische Gährung vollzieht; enthalten die Pilze Mannit, so wird auch Wasserstoff bei dieser Gährung entwickelt; auch die höheren Pilze zeigen diese Erscheinungen. Während viele Pilze bei Gegenwart von Sauerstoff reichlich Kohlensäure abscheiden, geschieht diefs bei der gewöhnlichen Bierhefe nicht. Als mit derselben in einer Zuckerlösung Gährung eingeleitet wurde und während der Gährung Luft oder ein an Sauerstoff ziemlich reiches Gasgemenge durch den Gährungsapparat strich, wurde die gebildete Kohlensäure nur so grofs gefunden, dafs ihre Menge eben dem vergohrenen Zucker entsprach.

P. Fliche und L. Grandeau (3) haben durch die Untersuchung der *Blätter* von *Robinia pseudoacacia*, *Cerasus avium*, *Castanea vulgaris* und *Betula alba* Folgendes festgestellt. Vom Aufbrechen der Knospen bis zum Abfallen nehmen die Blätter Trockensubstanz auf, sie verlieren einen Theil ihres Stickstoffes, die Aschenmenge vermehrt sich; die Menge der Phosphorsäure, Schwefelsäure und des Kali's in der Asche vermindert sich,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 83. — (2) Ann. chim. phys. [5] 8, 56. — (3) Ann. chim. phys. [5] 8, 486.

Kalk, Eisen und Kieselsäure nehmen zu. Die Blätter verschiedener Baumgattungen brauchen zu ihrer Constitution nahezu gleiche Wassermengen, dagegen ungleiche Mengen von Stickstoff und Aschenbestandtheilen. Das Verhältnifs der Aschenbestandtheile variirt mit der Art des Baumes. Die abgefallenen Blätter geben einen schlechten Dünger für die Felder ab, ihre Entfernung aus den Wäldern ist für diese schädlich.

J. Boussingault (1) hat in den *Blumenblättern* von 50 verschiedenen Pflanzen *Zucker* gefunden, der alkalische Kupferlösung reducirt; im Mittel betrug die Zuckermenge 4·88 Proc. der frischen Blumenblätter, während der Zuckergehalt der gleichzeitig untersuchten grünen Blätter nur 2·2 Proc. im Mittel betrug. Läfst man die frisch abgepflückten Blumenblätter längere Zeit an der Luft liegen, so verlieren sie, wie eine vergleichende Untersuchung zeigte, etwas von ihrem Zucker; die Blumenblätter verhalten sich demnach wie andere nicht grüne Pflanzentheile, sie nehmen Sauerstoff auf und geben Kohlensäure ab. Dieser Zuckerverlust vollzieht sich aber nur, so lange die Blumen ihren natürlichen Wassergehalt besitzen; während des Trocknens wird er verlangsamt, im trockenen Organ hört er auf.

Boutin (2) findet durch Versuche von Berthelot Seine (3) Ansicht über die *Entstehung der Salpetersäure* in *Amaranthus blitum* bestätigt.

E. Schulze, W. Umlauft und A. Urich (4) haben die während der *Keimung der Lupinensamen* stattfindende *Stoffmetamorphose* untersucht. Von den 45 Proc. Eiweifs (Conglutin und Albumin) der ungekeimten Samen waren nach 15 tägiger Keimung bei Lichtabschlufs nur noch 8 Proc. übrig, 37 Proc. waren zersetzt; unter den stickstoffhaltigen Zersetzungsproducten war *Asparagin* das hauptsächlichste, aufser diesem entstanden in geringer Menge andere noch nicht isolirte Amide und sehr wenig Ammoniak. Der Schwefel der zersetzten Eiweifskörper

(1) Compt. rend. 82, 978. — (2) Compt. rend. 82, 1515. — (3) Jahresber. f. 1873, 859. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1314.

schien in Schwefelsäure überzugehen, da die Keimlinge bedeutend an Sulfaten zunahmen. Eine Abspaltung stickstofffreier Substanzen aus den zersetzten Eiweifskörpern konnte nicht nachgewiesen werden.

C. Saintpierre und L. Magnien (1) fanden, dafs das in den Früchten von *Colutea arborescens* enthaltene Gas nicht reine Luft sei, sondern 0·5 bis 2·32 Proc. Kohlensäure enthalte. So lange die Früchte grün sind, consumiren sie Sauerstoff und liefern Kohlensäure; die Menge der gefundenen Kohlensäure ist gröfser, als die des verzehrten Sauerstoffs. C. Bender (2) hatte ähnliche Resultate erhalten.

W. G. Farlow (3) hat einen Aufsatz über *Kartoffelfäulnifs* veröffentlicht.

Th. Husemann (4) bespricht die *Verbreitung der Herzgifte im Pflanzenreiche.*

C. Husson (5) bespricht den schädlichen Einflufs, den der *Rauch* von Kalköfen, die mit Steinkohle geheizt werden, auf die *Reben* benachbarter Weingärten ausübt.

E. Peligot (6) hat die schädliche *Wirkung der Borsäure und der bors. Alkalien auf die Vegetation* festgestellt, indem Er Bohnenpflanzen mit Lösungen dieser Substanzen begofs.

C. F. Bergstrand (7) hat bei einer Reise nach dem Norden die Beobachtung gemacht, dafs auf einem Boden, der mit reichen Auswitterungen von schwefels. Thonerde durchsetzt ist, auf welchem gewöhnliche Culturgewächse aussterben, die sogenannte *Ackerbeere (Rubus arcticus)* sehr gut gedeiht; die trockene Pflanze liefert 4·68 Proc. Asche, welche bis zu 12·6 Proc. Schwefelsäure und 5·59 Proc. Thonerde enthält.

Klien (8) hat den *Einflufs von Arsen- und Bleiverbindungen auf die Vegetation* studirt; Er zog junge Fichten in einem Boden, dem arsenige Säure resp. Bleioxyd zugesetzt war.

(1) Compt. rend. **82**, 490. — (2) Jahresber. f. 1875, 828. — (3) Bull. Bussey Inst. **1**, 819. — (4) Arch. Pharm. [3] **9**, 385. — (5) Compt. rend. **82**, 1218. — (6) Compt. rend. **82**, 686. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 857. — (8) Dingl. pol. J. **221**, 287.

Es zeigte sich, dafs Arsen aus dem Boden aufgenommen wurde und nachtheilig wirkte, während in der bleihaltigen Erde das Wachsthum normal verlief.

E. Fremy (1) beschreibt eine Methode der *Pflanzenanalyse*.

Falk (2) hat experimentelle Studien über die *Bereitung der Infusa* angestellt, deren Ergebnisse im Originale nachgesehen werden müssen.

Pringsheim (3) hat spektroskopische Untersuchungen über das *Chlorophyll* und die *Farbstoffe der Florideen* ausgeführt; auf Grund derselben tritt Er der Ansicht entgegen, dafs das Chlorophyll aus zwei Farbstoffen zusammengesetzt ist; den grünen Farbstoff der Florideen hält Er nicht für identisch mit dem Phanerogamenchlorophyll, sondern demselben nur nahestehend. Das *Etiolin*, *Anthoxantin*, *Xanthophyll* sowie das *Phycoërythrin* hält Er für Farbstoffe, die dem Chlorophyll nahe verwandt sind und daher mit demselben in eine Gruppe, nämlich die der Chlorophyllfarbstoffe gehören.

R. Sachsse (4) hat den von Baeyer aus Furfurol und Pyrogallussäure dargestellten chlorophyllähnlichen Farbstoff mit Chlorophylllösungen verglichen und eine gewisse Aehnlichkeit in den Absorptionsspectren beider constatirt. Bezüglich der *Bedeutung des Chlorophylls für die Assimilation* ist Sachsse der Ansicht, dafs das Chlorophyll das erste sichtbare Assimilationsproduct ist, entstanden durch Reduction der Kohlensäure und des Wassers, dafs durch weitere Veränderung und Reduction des Chlorophylls Stärke oder andere Kohlehydrate entstehen und dazu somit das Chlorophyll die Muttersubstanz der Stärke ist.

R. Sachsse (5) fand, dafs das *Chlorophyll* der *Coniferenfinsterkeimlinge* mit dem gewöhnlichen Chlorophyll identisch ist. Die Lösung des Coniferenchlorophylls besitzt grofse Neigung, in modificirtes Chlorophyll überzugehen.

(1) Compt. rend. 83, 1136. — (2) Arch. Pharm. [3] 8, 488, 529; 9, 48, 147. — (3) Chem. Centr. 1876, 217. — (4) Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. Leipzig 1876, 115. — (5) Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. Leipzig 1876, 89.

L. Liebermann (1) hat Lösungen von *Chlorophyll*, ein durch Salzsäure erhaltenes Zerlegungsproduct des Chlorophylls, welches in Kalilauge leicht löslich ist, ferner alkoholischen Veilchenextract, der mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium behandelt war, mit dem Spectralapparate untersucht. Die dabei gemachten Beobachtungen müssen im Originale nachgesehen werden. Liebermann schliefst aus Seinen Beobachtungen : 1) dafs das Chlorophyll der verschiedenen Pflanzen keine nennenswerthe optische Verschiedenheit zeigt, dafs es ein salzartiger Körper sei, aus *Chlorophyllsäure* und einem basischen Körper bestehend; 2) dafs der basische Bestandtheil, das *Phyllochromogen*, durch Oxydations- und Reductionsmittel die verschiedensten Farben annehmen kann und die Muttersubstanz des Blumenfarbstoffes ist; 3) die Bildung des Blumenfarbstoffes läfst sich so erklären, dafs in irgend einer Weise das Chlorophyll gespalten wird und dafs das Phyllochromogen durch Oxydation in violetten, blauen oder rothen Blumenfarbstoff verwandelt wird; 4) beim Welken der Blätter findet eine schwache Reduction des Chlorophylls statt; 5) der basische Bestandtheil des Chlorophylls und der Blumenfarbstoff zeigen gewisse Analogieen mit dem Blutfarbstoff.

R. Sachsse (2) findet in Uebereinstimmung mit Pringsheim, dafs durch Schütteln einer alkoholischen Lösung von *Chlorophyll* mit Benzol kein Farbstoff erhalten werden kann, der nicht das erste Absorptionsband des Chlorophylls zeigen würde. Schüttelt man die alkoholische Chlorophylllösung mit sogenanntem Petroleumbenzin wiederholt aus, so erhält man endlich eine gelbe Lösung, während die ersten Flüssigkeiten deutlich grün waren; diese gelbe Lösung zeigt das erste Absorptionsband des Chlorophylls zwischen B und C nicht mehr, entspricht also dem *Xanthophyll* von Kraus.

D. Loiseau (3) fand in der Melasse von Zuckerrüben

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 599. — (2) Sitzungsber. d. naturforsch. Ges. Leipzig 1876, 36. — (3) Compt. rend. 83, 1058.

eine neue Substanz, die er *Raffinose* nennt; dieselbe krystallisirt, ist farblos, löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, schmeckt kaum süfs, verliert beim Erwärmen Wasser. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ gegeben.

L. Portes (1) fand in den süfsen Mandeln, und zwar in verschiedenen Stadien der Entwickelung und in frischen sowohl als in trockenen, *Asparagin*. Durch Behandeln der Früchte mit starkem Alkohol scheidet sich dasselbe krystallinisch aus. Aus 11 kg Mandelkernen erhielt Er bei Anwendung von 90grädigem Alkohol ca. 30 g Asparagin; aus 1000 g von der Epidermis befreiten Kernen erhielt man bei Gebrauch von absolutem Alkohol 4·3 bis 4·5 g Asparagin.

E. Schmidt (2) theilt Beobachtungen über das *Aloïn* aus der *Barbados-Aloë* mit. Er fand den Krystallwassergehalt verschiedener Präparate verschieden, die Zusammensetzung der im Vacuum getrockneten Substanz nach der von Tilden (3) aufgestellten Formel $C_{16}H_{18}O_7$. Die geringeren Kohlenstoffgehalte älterer Analysen, welche zu der Formel $C_{15}H_{16}O_7$ geführt hatten, dürften von einer Veränderung des Aloïns durch die Einwirkung der Luft beim Trocknen herrühren. Durch Einwirkung von Bromwasser auf Aloïn wurde ein in gelben Nadeln krystallisirendes Bromsubstitutionsproduct mit wechselndem Krystallwassergehalte erlangt, welches neben *Tribromaloïn* auch noch bromreichere und bromärmere Producte in geringer Menge enthalten dürfte, die kaum zu trennen sind. Chlor erzeugte ein Substitutionsproduct, welches der Hauptmenge nach *Trichloraloïn*, aber auch noch chlorärmere und chlorreichere Producte enthielt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aloïn wurden in Uebereinstimmung mit Tilden aufser Chrysaminsäure auch Pikrinsäure und Oxalsäure erhalten. Durch Behandeln des Aloïns mit Zinkstaub wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der

(1) Compt. rend. 88, 912. — (2) Arch. Pharm. [3] 8, 496. — (3) Jahresber. f. 1871, 811.

im Wesentlichen aus *Methylanthracen* bestand, die geringen Mengen desselben, welche aus dem Aloïn erhalten werden, lassen kaum die Annahme zu, daſs das Aloïn ein directer Abkömmling dieses Kohlenwasserstoffs sei.

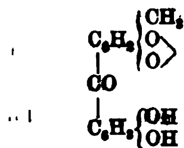
Z. Roussin (1) macht darauf aufmerksam, daſs das *Glycyrrhizin* eine geschmacklose Substanz ist und daher nicht den süſsen Geschmack der *Süſsholzwurzel* bedingen könne; dieser letztere rührt von einer *Ammoniakverbindung* des *Glycyrrhizins* her, welche so wie die Verbindungen mit Kali und Natron sehr süſs schmeckt.

H. Hlasiwetz und J. Habermann (2) haben in der Fortsetzung Ihrer (3) Untersuchung über das *Gentisin* gefunden, daſs die *Gentisinsäure* identisch mit der *Oxysalicylsäure* und die *Pyrogentisinsäure* identisch mit dem *Hydrochinon* ist; die unrichtigen Angaben, welche über die Schmelzpunkte des Hydrochinons und der Oxysalicylsäure existirten, verzögerten die Erkennung dieser Identität. Reines Hydrochinon schmilzt bei 169°; reine Oxysalicylsäure bei 196 bis 197°. — Durch Reduction des Gentisins mit Natriumamalgam wurde eine in Ammoniak mit rother Farbe lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$ erhalten. Salzsäuregas über erhitztes Gentisin geleitet erzeugt Methylchlorid. Beim Schmelzen mit Alkalien nimmt Gentisin Sauerstoff und Wasser auf:



$$2\,C_{14}H_{10}O_5 + O_2 + 4\,H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,C_6H_6O_3} + \underset{\text{Oxysalicyls.}}{2\,C_7H_6O_4} + \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2}$$

Als Constitutionsformel nehmen Hlasiwetz und Habermann für das Gentisin die folgende an:



(1) Arch. Pharm. [3] 8, 156. — (2) Ann. Chem. 180, 343; Pharm. J. Trans. [3] 7, 250; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 72, 627. — (3) Jahresber. f. 1874, 901.

E. v. Gorup-Besanez (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Ostruthin* fortgesetzt. Eine etwas abgeänderte Methode der Darstellung lieferte bessere Ausbeute. Durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas resp. Bromwasserstoffgas in alkoholische Ostruthinlösungen wurden *salzsaures Ostruthin* $C_{14}H_{17}O_2$, HCl und *bromwasserstoffs. Ostruthin* $C_{14}H_{17}O_2$, HBr erhalten, die jodwasserstoffs. Verbindung darzustellen gelang nicht. Ostruthin mit Essigsäureanhydrid erhitzt lieferte *Acetylostruthin* $C_{14}H_{16}(C_2H_3O)O_2$ in Form perlmutterglänzender Blättchen. Durch Schmelzen mit Aetzkali liefert das Ostruthin : Resorcin, Essigsäure und Buttersäure. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erwärmen auf Ostruthin heftig ein und erzeugt daraus Oxalsäure. Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird dagegen *Styphninsäure* erhalten. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Ostruthin entstehen Substitutionsproducte; durch Brom entsteht *Tetrabromostruthin* $C_{14}H_{13}Br_4O_2$ und *Tribromostruthin* $C_{14}H_{14}Br_3O_2$; Chlor lieferte Gemenge, die zur Feststellung einer Formel ungeeignet waren.

Wileschinsky (3) erhielt reines *Betulin* durch wiederholtes Behandeln des rohen Präparats mit Chloroform und Umkrystallisiren aus Alkohol. Das reine Betulin schmilzt bei 247°, zeigt die Zusammensetzung $C_{20}H_{34}O$, liefert bei der trockenen Destillation eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}$. Das über Schwefelsäure getrocknete Betulin enthält noch $^1/_2$ Mol. Wasser, welches erst bei 120° fortgeht, es wird somit die Zusammensetzung des wasserhaltigen Betulins durch die Formel $C_{40}H_{70}O_3$ ausgedrückt.

U. Hausmann (4) hat eine Untersuchung über das *Betulin* ausgeführt. Zur Darstellung desselben wurde die mit Wasser extrahirte und wieder getrocknete äufsere helle Korkschichte der *Birkenrinde* mit Alkohol wiederholt extrahirt, die noch heifse alkoholische Flüssigkeit mit alkoholischer Bleizuckerlösung aus-

(1) Ann. Chem. 183, 321. — (2) Jahresber. f. 1874, 902. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1442, 1810. — (4) Ann. Chem. 182, 368.

gefällt, die Mischung zum Sieden erhitzt, siedendheiſs filtrirt und das Filtrat mit kohlensaurem Ammon entbleit. Beim Erkalten schied sich das Betulin in feinen nadelförmigen Kryställchen aus, welche durch Ausziehen mit Aether und Umkrystallisiren gereinigt wurden. Reines Betulin ist farb-, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 250° (corr. 258°), ist theilweise unzersetzt sublimirbar. Es ist in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ziemlich leicht löslich; auch Eisessig, Mandelöl und Terpentinöl lösen es; Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff lösen nur wenig davon auf. Dem Betulin kommt die Formel $C_{36}H_{60}O_3$ zu; es ist ein mehrsäuriger, wahrscheinlich zweisäuriger Alkohol, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, sowie bei längerem Kochen mit Essigsäure liefert es bei 217° (corr. 223°) schmelzendes *Betulindiacetat* $C_{36}H_{58}(C_2H_3O)_2O_3$. Bei schwacher Oxydation entsteht aus dem Betulin die amorphe dreibasische *Betulinsäure* $C_{36}H_{54}O_6$, welche bei 195° (corr. 200°) schmilzt. Bei heftiger Oxydation liefert das Betulin die vierbasische *Betulinamarsäure* $C_{36}H_{52}O_{16}$; diese ist amorph und schmilzt bei 181° (corr. 185°). Einige Salze derselben enthalten 4 Mol. Wasser weniger, als der Formel der Säure entsprechen würde, sie müssen wahrscheinlich von einer anhydridischen Betulinamarsäure abgeleitet werden. Bei der trockenen Destillation liefert das Betulin gröſstentheils einen ölartigen Körper, wahrscheinlich ein Anhydrid desselben; derselbe besitzt den charakteristischen Juchtengeruch in hohem Maſse.

Buchheim (1) ist der Ansicht, daſs die wirksamen Bestandtheile der vegetabilischen Bandwurmmittel im isolirten Zustande nur in Bezug auf Bequemlichkeit des Einnehmens, wegen der leichten Resorbirbarkeit, aber nicht hinsichtlich der Sicherheit ihrer Wirkung Vorzüge vor den entsprechenden Droguen besitzen. Bezüglich des *Kosins* ist Er der Ansicht, daſs das Merk'sche Präparat eben so werthvoll ist, als das von Bedall und stimmt demnach nicht mit Flückiger (2) überein.

(1) N. Rep. Pharm. 25, 423; Arch. Pharm. [3] 6, 414. — (2) Jahresber. f. 1874, 900.

H. Ritthausen (1) hat Seine (2) Untersuchung über den in den *Wickensamen* gefundenen, dem *Asparagin ähnlichen Körper*, den Er jetzt *Vicin* nennt, fortgesetzt, die erhaltenen Resultate sind folgende : 1) Vicin verhält sich beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser eben so beständig, wie beim Kochen mit Kalilauge, nach 4 stündigem Kochen war keine Spur von Ammoniak gebildet worden. 2) Vicin ist in verdünnter Schwefelsäure sowie Salzsäure löslich; aus den Lösungen scheiden sich nadelförmige Krystalle ab, welche 10·85 Proc. Schwefelsäure, resp. 10·02 Proc. Chlor enthalten. 3) Die Lösungen in den genannten Säuren, einige Zeit gekocht, zeigen schwache Gasentwickelung, Geruch nach faulem Obst und folgende Reactionen: a) Barytwasser im Ueberschufs erzeugt einen violettblauen, beim Kochen sich entfärbenden Niederschlag; b) auf Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak entsteht tief blaue Färbung, die an der Luft allmählich in gelb übergeht; c) die schwefelsaure Lösung reducirt Silbernitrat sofort. 4. Die Lösung des Vicins in Schwefelsäure trübt sich nach 20 bis 30 Minuten langem Erhitzen im Wasserbade, nach dem Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche die unter a, b, c angegebenen Reactionen zeigen; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $2 (C_{11}H_{19}N_{10}O_{6}), 5 SO_{3}$. In Ammoniakgas wird die Substanz purpurfarbig, in einer feuchtes Ammoniak enthaltenden Atmosphäre geht die Farbe durch blau in bläulichgrau über; man erhält dann mit Wasser eine gelbe Lösung, die mit Barytwasser zersetzt einen hochgelben, pulverigen, noch nicht näher untersuchten Körper giebt. Beim Abscheiden der Schwefelsäure aus der Schwefelsäureverbindung durch die berechnete Barytmenge entsteht eine farblose Lösung, die alle obigen Reactionen zeigt, beim Abdampfen aber eine bräunliche weiche Masse liefert, welche keine dieser Reactionen zeigt. 5) Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Vicin entsteht noch eine kleine Menge einer flüchtigen Base und eine

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 301. — (2) Jahresber. f. 1870, 883 und f. 1873, 850.

gröfsere Quantität eines syrupösen, nicht krystallisirenden Körpers, die beide noch nicht untersucht sind. 6) Vicin bildet in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid keine Verbindung, mit Quecksilberoxyd dagegen eine in Wasser unlösliche Verbindung.

C. O. Cech (1) rührte rohe, grob zerstofsene, entfettete Kaffeebohnen mit Hühnereiweifs zu einem Brei an und breitete diesen an der Luft aus; nach längerer Zeit war die Masse dunkelgrün gefärbt und beim Dialysiren durch Pergamentpapier gegen verdünnte Essigsäure wurde eine grüne Flüssigkeit erhalten, welche beim Verdampfen einen Rückstand hinterliefs, der die Zusammensetzung der *Viridinsäure* zeigte. Die auf die beschriebene Art aus Kaffeebohnen und Eiweifs erhaltene grüne Farbe wird seit lange unter dem Namen *Kaffeegrün* zum Färben von Speisen verwendet.

P. Thenard (2) beschreibt ein Verfahren zur Reindarstellung der *Humussäure*. Nachdem das Rohproduct in Kalilauge gelöst, durch einen geringen Ueberschufs von Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt und der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen ist, wird die schlammige Masse 48 Stunden lang bei einer Temperatur von —12° bis —15° erhalten. Beim Aufthauen scheidet sich die Humussäure als dichter Niederschlag ab, welcher nun auf dem Filter noch weiter gewaschen wird. So dargestellte Präparate hinterlassen beim Verbrennen nur sehr geringe Mengen von Kalisalz und zeigen bei der Analyse constant die der Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$ entsprechende Zusammensetzung.

W. Wiley (3) hat von einigen *Hölzern* und *Rinden* das specifische Gewicht, den Wassergehalt und Aschengehalt bestimmt und folgende Resultate erhalten:

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 81; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 278. — (2) Compt. rend. **82**, 375. — (3) Am. Chemist **7**, 180.

	Spec. Gew.	Feuchtigkeit	Asche Holz	Asche Rinde	
Fraxinus americanus	0·7454	0·625	0·45	7·59	Proc.
Fagus ferruginea	0·8490	0·29	0·527	9·84	„
Negundo aceroides	0·5950	0·62	0·67	16·62	„
Prunus serotina	0·8423	0·29	0·294	4·61	„
Cornus florida	1·065	0·37	0·508	10·64	„
Ulmus americana	0·8812	0·347	1·05	9·79	„
Celtis occidentalis	0·8449	0·632	0·68	14·48	„
Carya alba	0·9449	0·19	0·86	10·21	„
Acer dasycarpum	0·7845	0·99	0·54	9·81	„
Quercus alba	0·9356	0·18	0·444	9·34	„
Lirodendron tulipifera	0·5804	3·22	0·59	4·28	„
Sassafras officinale	0·5941	0·289	0·15	2·78	„
Platanus occidentalis	0·6424	0·75	0·659	6·99	„

J. Möller (1) hat das *Veilchenholz* untersucht; das bei 100° getrocknete Holz zeigte das spec. Gew. 1·578 und lieferte 11·25 Proc. Asche, die folgendermaßen zusammengesetzt ist :

Kieselsäure	0·401	Proc.
Kohlensäure	43·721	„
Schwefelsäure	0·488	„
Phosphorsäure	0·108	„
Chlor	0·098	„
Kali	2·621	„
Natron	2·054	„
Kalk	47·538	„
Magnesia	3·879	„
	100·898	
Sauerstoff ab für Chlor	0·022	
	100·876	

G. C. Wittstein (2) hat die *Aschen* von *Euphorbia amygdaloïdes* und von *Herniaria glabra* untersucht und folgende Resultate erhalten :

(1) Dingl. pol. J. 221, 153. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 341.

	Euphorbia amygdal.		Herniaria glabra		
	I.	II.	III.	IV.	
Kali	33·441	15·362	24·380	8·680	Proc.
Natron	1·443	0·298	4·110	3·800	"
Natrium	1·155	0·540	1·702	0·691	"
Kalk	15·121	33·135	14·349	30·400	"
Magnesia	4·370	4·796	6·300	14·889	"
Alaunerde	1·057	1·325	1·321	1·755	"
Eisenoxyd	0·413	0·656	1·088	0·430	"
Manganoxyduloxyd	0·344	Spur	—	—	"
Chlor	1·781	0·833	2·624	1·086	"
Schwefelsäure	7·135	3·733	1·717	1·746	"
Phosphorsäure	5·414	4·474	9·729	8·421	"
Kieselsäure	12·093	8·684	14·445	6·357	"
Kohlensäure	15·832	25·970	17·694	21·505	"
	99·599	99·806	99·409	99·760	
Aschenmenge aus der lufttrockenen Pflanze	5·936	4·850	7·132	6·628	"

I. war auf einem Kieselboden, II. auf einem anderen Kieselboden, III. auf einem Kieselboden, IV. auf einem Dolomitboden gewachsen.

G. C. Wittstein (1) hat die Resultate einer Untersuchung von *Helianthus annuus (Sonnenblume)* mitgetheilt. Die entsamte Pflanze verliert beim Trocknen 72·25 Proc. Wasser, der trockene Rückstand liefert 1·9 Proc. Asche, der lufttrockene Same gab 4·173 Proc. Asche. Verschiedene Sorten des Samens dieser Pflanze enthalten 41 bis 60 Proc. Hülse und 40 bis 59 Proc. Kerne; die Kerne liefern beim Extrahiren 40·6 bis 50·5 Proc. eines fetten Oeles. Die Asche der Pflanze und des Samens ergab bei der Analyse Folgendes :

	Pflanze	Samen	
Kalium	3·676	—	Proc.
Natrium	1·092	1·405	"
Kali	44·011	14·475	"
Natron	—	4·714	"
Kalk	9·851	6·811	"
Magnesia	5·291	10·960	"
Alaunerde	0·280	0·227	"
Eisenoxyd	0·170	1·427	"
Chlor	5·004	2·162	"
Schwefelsäure	1·344	2·086	"
Phosphorsäure	6·968	31·848	"
Kieselsäure	0·687	10·811	"
Kohlensäure	21·626	13·074	"
	100·000	100·000.	

(1) Arch. Pharm. [3] 3, 289.

J. L. Keller (1) hat *Lycoperdon solidum* aus China untersucht, Er fand darin :

Glucose	0·87	Proc.
Gummi	2·98	„
Eiweifskörper	0·78	„
Pectose	77·27	„
Cellulose	3·76	„
Asche	3·64	„
Wasser	10·70	„
	100	

Die Reinasche enthielt :

K_2O	4·675	Proc.
Na_2O	2·192	„
CaO	5·169	„
MgO	11·375	„
Fe_2O_3	11·808	„
P_2O_5	19·781	„
SO_3	1·587	„
Cl	1·642	„
SiO_2	41·771	„
	100·000	
O ab für Cl	0·370	
	99·63	

L. Cailletet (2) untersuchte die *Asche* verschiedener *Pilze* und fand dieselben folgendermafsen zusammengesetzt :

	Agaric. campestr.	*Agaric. crustuliformis*	*Cèpes de Bordeaux*	*Trüffeln*	*Agaric velutipes*
Kalk	0·025	0·012	Spur	0·070	0·028
Schwefelsäure	0·050	Spur	0·137	0·028	0·000
Magnesia	Spur	0·276 (Magnesia und Phosphorsäure)	0·048	0·000	0·185 (Magnesia und Phosphorsäure)
Phosphorsäure	0·084		0·084	0·173	
Kali	0·475	0·196	0·680 (Kali und Natron)	0·214	0·772 (Kali und Natron)
Natron	0·351	0·526		0·527	
Chlor	0·030	Spur	0·034	Spur	Spur

Die Pilze nehmen demnach besonders reichlich Kali und Phosphorsäure auf und das mag mit ein Grund für den Untergang

(1) Chem. News 34, 168. — (2) Compt. rend. 82, 1205.

jener Pflanzen sein, auf denen sie wachsen; andererseits erklärt sich die üppige Vegetation an solchen Stellen, an denen Pilze früher wuchsen und zu Grunde gingen.

W. G. Brown (1) untersuchte die *Asche* von *Arachis hypogaea*, Er fand für lufttrockene Substanz folgende Aschenmengen :

Wurzel	Stengel	Blätter	Hülsen	Samen
6·75	7·915	9·932	1·502	1·721 Proc.

Die Reinaschen zeigten folgende procentische Zusammensetzung:

	Wurzel	Stengel	Blätter	Hülsen	Samen
K_2O	22·255	25·603	15·466	36·265	36·940
Na_2O	18·174	3·027	2·830	3·740	3·325
CaO	27·168	42·938	52·313	19·537	3·731
MgO	8·408	13·143	4·717	13·098	14·187
Fe_2O_3	3·420	1·155	2·607	3·020	0·530
P_2O_5	3·558	1·572	4·557	4·909	28·950
SO_3	12·570	10·491	14·838	17·212	11·681
Cl	1·122	1·488	2·467	0·472	0·344
SiO_2	3·578	0·922	0·771	1·943	0·399
	100·258	100·334	100·566	100·196	100·077
O ab	0·258	0·334	0·566	0·196	0·077
	100	100	100	100	100

W. G. Brown (2) giebt eine gröfsere Anzahl Analysen von den *Aschenbestandtheilen* der Wurzeln, Stengel, Blätter, Hülsen und Samen der in Virginien cultivirten *Erdnüsse* (Arachis Hypogaea).

R. J. Atcherley (3) fand *Kupfer* in der Asche von belgischem *Brode*. C. H. Piesse (4) bemerkt dazu, dafs sich beim Einäschern von Brod bisweilen eine blaue Substanz bildet, die keine Kupferverbindung, sondern vielleicht Ultramarin ist. Ross (5) hält die blaue, von Edmunds beobachtete Färbung der Brodasche gleichfalls von Ultramarin herrührend.

(1) Chem. News 24, 147. — (2) Separatabdruck. — (3) Chem. News 23, 7. — (4) Daselbst, 23, 32. — (5) Daselbst, 23, 36.

J. C. Thresh (1) hat das *Capsicin* näher untersucht. Dargestellt wurde es durch Extraction der Früchte von *Capsicum fastigiatum* mit Benzol und resultirte so anfänglich als rothe fette Masse, die mit dem doppelten Volume Mandelöl vermischt und dann mehrfach mit Alkohol behandelt das Alkaloïd an den letzteren abgab, aus dem es leicht rein erhalten werden konnte. Das Capsicin krystallisirt in blätterigen Nadeln, schmilzt unter Wasser, ist im reinen Zustand vollkommen unlöslich in demselben, leicht in Alkohol löslich; Aetzkali löst es leicht, Aetzammoniak liefert eine seifenähnliche Masse. In concentrirter alkoholischer Lösung giebt es mit Calcium- und Baryumchlorid weiſse, in Aether lösliche Niederschläge, Silbernitrat giebt eine weiſse, in Ammoniak lösliche Fällung, die beim Kochen sich schwärzt. Eisenchlorid verändert in der Kälte nicht. Es schmeckt und riecht überaus scharf. Mit Schwefelsäure und chroms. Kali, mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat gekocht wird es oxydirt. Es ist leicht sublimirbar, erscheint hierbei in fettigen Kügelchen, ist auch mit Wasserdämpfen flüchtig. Es verflüchtigt sich bei 101°. Zu seiner Reindarstellung kann die oben beschriebene fette Masse auch in Aetzkali gelöst, dann mit Chlorammonium gefällt und der erhaltene Niederschlag wiederholt in gleicher Weise behandelt werden; es wird auch leicht krystallisirt erhalten, wenn jene in Alkohol gelöst der Dialyse unterworfen und die äuſsere alkoholische Flüssigkeit, die bald sehr scharf schmeckt, eingedampft wird. Sein *Hydrochlorat* krystallisirt in Würfeln und Tetraëdern, das *Sulfat* in Prismen.

Nach J. Lehmann (2) zeigen die *Preſsrückstände* der nuſsartigen Samen von *Elais guineensis*, die sogenannten Palmkuchen, folgende Zusammensetzung :

Fett	7·19	bis	15·14	Proc.
Proteïnstoffe	12·85	„	20·25	„
Stickstofffreie Extractivstoffe	22·51	„	50·58	„
Rohfaser	12·86	„	28·50	„
Asche	2·79	„	4·41	„
Wasser	9·61	„	12·85	„

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 941 und 7, 21; Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 323. — (2) Dingl. pol. J. 219, 94.

R. V. Tuson (1) fand in den *Prefskuchen* von geschälten und ungeschälten Samen der *Erdnufs* (*Arachis hypogaea*) :

	geschält	ungeschält
Wasser	9·58	9·28 Proc.
Oel	7·40	6·99 „
Stärke, verdauliche Faser u. s. w.	27·68	23·67 „
Eiweifskörper	42·18 [1])	32·18 „ [2])
Unverdauliche Faser	7·87	23·80 „
Asche	4·71	3·45 „

[1]) enthaltend 6·85 Stickstoff. [2]) enthaltend 5·25 Stickstoff.

F. H. Storer (2) theilt die Resultate von Analysen verschiedener *Heu*-Sorten mit.

F. H. Storer (3) untersuchte die *Kerne der Datteln*, *Pfirsiche* und *Pflaumen*, von beiden letzteren wurde nur die harte Schale verwendet. Er fand :

	Dattel	Pfirsich	Pflaume
Wasser	9·27	5·53	10·96
Asche	1·04	0·36	0·40
Eiweifskörper	5·46	0·58	0·31
Kohlehydrate und Fett	61·17	22·90	39·59
Cellulose	23·06	70·63	48·74
	100·00	100·00	100·00
Organ. Trockensubst.	89·70	94·11	88·64
Fett	8·50	0·09	0·72
Stickstoff	0·86	0·091 bis 0·096	0·05
Rohasche	1·04	0·44	0·40

Demnach liefern die Dattelkerne ein werthvolles Futter.

F. H. Storer (4) hat, um den *Nährwerth der Aepfel* kennen zu lernen, mehrere Sorten derselben untersucht und zwar das Fruchtfleisch, die Schale und endlich die Prefsrückstände. Er erhielt folgende Resultate :

(1) Pharm. J. Trans. [3] 2, 382. — (2) Bull. Bussey Instit. 1, 389. — (3) Bull. Bussey Instit. 1, 378. — (4) Bull. Bussey Instit. 1, 362.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser	84·11	82·22	71·60	69·98	77·21
Asche	0·28	0·26	0·45	0·58	0·50
Eiweifskörper . .	0·21	0·27	1·00	1·08	0·98
Kohlehydrate und Fett	14·54	16·30	21·58	28·44	17·41
Cellulose	0·91	0·95	5·37	5·02	3·90
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Organ. Trockensubst.	15·66	17·52	27·95	29·54	22·29
Fett	0·28	0·58	2·27	1·71	1·70
Stickstoff	0·032-0·035	0·048	0·158-0·162	0·168-0·177	0·155-0·159
Rohasche	0·26	0·31	0·59	0·68	0·51

I. Fruchtfleisch von *Baldwin-Aepfeln*; II. Fruchtfleisch von „*Roxbury-russet*"; III. Schale von *Baldwin-Aepfeln*; IV. Schale von *Roxbury russet*; V. Prefsrückstände.

A. v. Lösecke Hildburghausen (1) untersuchte 16 verschiedene efsbare *Pilze* und stellt die erhaltenen Resultate mit denen von früher ausgeführten Pilzanalysen und Analysen von anderen Nahrungsmitteln zusammen :

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 133.

	Auf frische Substanz berechnet							Auf trockene Substanz berechnet				
	Wasser	Trock.-Subst.	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh. Extr.	Faser	Proteïn	Asche	Fett	Kohleh. Extr.	Faser
Fistulina hepatica	85·00	15·00	1·59	0·94	0·12	11·40	1·95	10·60	6·33	0·81	69·26	13·00
Clavaria Botrytis	89·35	10·65	1·31	0·66	0·29	7·66	0·73	12·32	6·23	2·80	71·80	6·85
Polyporus ovinus	91·00	9·00	1·20	0·21	0·86	4·78	2·00	13·34	2·33	9·60	52·51	22·22
Boletus granulatus	88·50	11·50	1·61	0·75	0·23	7·49	0·82	14·02	6·42	2·04	70·39	7·13
Agaricus melleus	86·00	14·00	2·27	1·05	0·73	9·14	0·81	16·26	7·50	5·21	65·25	5·78
Boletus bovinus	91·34	8·66	1·49	0·52	0·41	5·52	0·72	17·24	6·00	4·80	63·65	8·31
Agaricus mutabilis	92·88	7·12	1·40	0·46	0·17	4·47	0·62	19·78	6·46	2·40	62·71	8·70
Boletus elegans	91·10	8·90	1·88	0·53	0·14	5·75	0·60	21·21	6·00	1·60	64·45	6·74
Agaricus caperatus	90·67	9·33	1·91	0·56	0·19	5·52	1·15	20·58	6·02	2·11	59·02	12·32
Boletus luteus	92·25	7·75	1·72	0·49	0·29	4·45	0·80	22·24	6·39	3·80	57·25	10·82
Agaricus ulmarius	84·67	15·33	4·02	1·94	0·49	7·93	0·95	26·26	12·65	3·20	51·63	6·26
Agaricus Procerus	84·00	16·00	4·65	1·12	0·57	8·55	1·11	29·08	7·00	3·60	53·39	6·93
Agaricus oreades	91·75	8·25	2·93	0·87	0·19	3·59	0·67	35·57	10·57	2·40	43·34	8·12
Agaricus Prunulus	89·25	10·75	4·11	1·61	0·14	4·08	0·81	38·82	15·00	1·88	37·77	7·53
Agaricus excoriatus	91·25	8·75	2·69	0·83	0·45	4·41	0·82	30·79	4·34	5·14	50·36	9·37
Lycoperdon Bovista	86·92	13·08	6·62	1·20	0·41	3·42	1·43	50·64	9·18	3·20	26·05	10·93
Boletus edulis	—	—	—	—	—	—	—	22·82	6·22	1·98	62·43	6·55
Cantharellus cibarius	—	—	—	—	—	—	—	23·43	8·19	1·88	57·53	9·47
Clavaria flava	—	—	—	—	—	—	—	24·43	9·75	2·13	56·75	6·94
Morchella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	33·90	9·74	1·71	48·07	6·58
Tuber cibarium	—	—	—	—	—	—	—	36·32	9·73	2·48	23·00	28·31
Morchella conica	—	—	—	—	—	—	—	36·25	8·97	1·52	44·11	6·20
Helvella esculenta	—	—	—	—	—	—	—	36·31	—	2·25	55·52	6·89
Agaricus campestris	—	—	—	—	—	—	—	20·63	5·30	1·79	64·89	7·30
Kalbfleisch	62·30	37·70	16·60	4·48	16·60	—	—	44·08	—	—	—	—
Ochsenfleisch	54·00	46·00	17·30	5·56	22·60	—	—	38·70	—	—	—	—
Linsen	14·50	85·50	23·80	3·00	2·60	52·00	6·90	27·83	—	—	—	—
Erbsen	14·30	85·70	22·40	2·50	2·50	51·60	9·20	26·13	—	—	—	—
Roggenmehl	14·00	86·00	10·50	1·60	1·60	70·80	1·50	12·20	1·86	1·86	82·32	1·74
Weizenmehl	12·60	87·40	11·00	0·70	1·20	73·00	0·70	13·62	0·80	1·37	83·52	0·80
diverse Kohlarten	80—93	7—20	2·28—5·63	—	0·12—0·77	2·14—11·24	0·93—1·81	14·90-36·90	—	1·50-5·4	30·2-58·8	9·2-19·8
diverse Rübenarten	81—92	8—19	1—1·60	0·7-1	0·1—0·2	8·4—15·4	1—1·7	5·43—12·32	—	—	—	—

G. Kühnemann (1) ist der Ansicht, „dafs beim Keimungsprocefs der *Gerste* aus den Proteïnstoffen unter Abscheidung von *Sinistrin* (2) eiweifsartige Körper entstehen, welche beim Kochen sich in coagulirbares und lösliches Eiweifs scheiden".

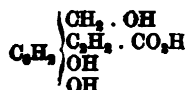
A. Lailler (3) hält es für unbedingt nöthig, um den Werth des Getreides oder Mehls zu bestimmen, den *Kleber*, der darin enthalten ist, nicht feucht, sondern trocken zu wägen.

Dahlen (4) berichtet über die Fortsetzung Seiner (5) Untersuchung der *Gemüsepflanzen*, die sich wesentlich mit der Ermittelung des Nährwerthes beschäftigt.

A. C. Oudemans jr. (6) hat den *Milchsaft der Plumiera acutifolia* untersucht. Der eingetrocknete Milchsaft gab an Petroleumäther Harz ab, zurück blieb ein Gemische von Calciumsalzen mit einer braunen, zähen, humusartigen Substanz; dieses Gemische wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure gekocht, wodurch die Calciumsalze in Lösung gingen. Die Calciumsalze wurden durch kohlens. Kalium in die Kaliumsalze verwandelt und aus diesen durch Schwefelsäure die *Plumierasäure* abgeschieden und durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Die Säure ist farblos, krystallinisch, schmilzt bei 139°, ist in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Chloroform dagegen schwer löslich, ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{10}H_{10}O_5$ ausgedrückt. Von Salzen dieser Säure wurden untersucht: ein Kaliumsalz, zwei Ammoniumsalze, drei Calciumsalze, zwei Silbersalze. Durch gelinde Oxydation mit Chromsäure wird die Plumierasäure in Ameisensäure und eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_8O_4$ übergeführt. Natriumamalgam und Wasser verwandeln die Plumierasäure in *Dihydroplumierasäure* von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_5$. Bei der trockenen Destillation liefert die Plumierasäure Essigsäure und ein Oel, das wahrscheinlich Zinnamylhydrür ist. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert die Plumierasäure Salicylsäure. Als wahr-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1385. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 832. — (3) Compt. rend. 82, 1293. — (4) Dingl. pol. J. 221, 91. — (5) Jahresber. f. 1874, 1166. — (6) Ann. Chem. 181, 154.

scheinliche Structurformel stellt Oudemans für die Plumierasäure die folgende auf:



die *α, β und γ-Plumierasäure* Altheer's hält Oudemans für ein und dieselbe Substanz, nämlich Plumierasäure.

Lailler (1) beansprucht gegenüber Js. Pierre (2) die Priorität bezüglich des *Farbstoffes* der *Mahoniafrüchte*.

G. Briosi (3) fand in den Chlorophyllkörnern der Blätter des *Weinstockes* niemals Stärke; Glucose und fette Substanzen fanden sich nur in minimalen Mengen, dagegen ist Gerbsäure namentlich in den der oberen Blattseite zugekehrten Zellen in erheblicher Menge vorhanden.

Corenwinder (4) fand in den Blattrippen der *Zuckerrübe* eine kleine Menge von Glucose.

E. Landrin (5) hat Untersuchungen über die Quantitäten einiger Bestandtheile des unverfälschten *Pfeffers* angestellt und bespricht die gewöhnlichsten Verfälschungen der Handelssorten sowie die Methoden zum Nachweis derselben.

O. Levesie (6) hat in mehreren *Kaffeesorten* den Gehalt an Fett, Schleim, Kaffeesäure, Kaffeegerbsäure und Cellulose bestimmt; Er erhielt folgende Resultate:

	Fett	Schleim	Kaffeesäure und Gerbsäure	Cellulose	
Feinst. Plantagen-Jamaica	14·76	25·8	22·7	38·8	Proc.
„ grüner Mocca	21·79	22·6	28·1	29·9	„
Perl Plantagen-Ceylon	14·87	28·8	20·9	36·0	„
Washed Rio	15·95	27·4	20·9	32·5	„
Costo Rica	21·12	20·6	21·1	33·0	„
Malabar	18·80	25·8	20·7	31·9	„
Ostindischer Kaffee	17·00	24·4	19·5	36·4	„

(1) Compt. rend. 82, 774. — (2) Jahresber. f. 1875, 884. — (3) Gazz. chim. ital. 1876, 457. — (4) Compt. rend. 82, 1288. — (5) Monit. scientif. [3] 6, 883. — (6) Arch. Pharm. [3] 9, 294.

R. H. Bernhardt (1) empfiehlt, den *Kaffeesyrup* durch Extraction der mit Zucker gemengten gerösteten Kaffeebohnen mit kaltem Wasser zu bereiten.

F. Tiemann und W. Haarmann (2) fanden für verschiedene *Vanillesorten* folgende Vanillingehalte : für *Mexicovanille* 1·32 bis 1·86 Proc., für *Bourbonvanille* 0·75 bis 2·9 Proc., für *Javavanille* 1·56 bis 2·75 Proc. Vanillin. In diesen Vanillesorten wurde aufser dem Vanillin noch gefunden : *Vanillinsäure*, etwas Fett und ein sehr schwach riechendes Harz. Die von früheren Forschern in der Vanille gefundene Benzoësäure dürfte wohl Vanillinsäure gewesen sein. Aufser dem Vanillin ist in den untersuchten Vanillesorten demnach keine Substanz enthalten, die sich an ihrem Aroma betheiligt. Bei dem sogenannten *Vanillon*, einer Vanillesorte von den westindischen Inseln, ergeben sich andere Verhältnisse; der Geruch dieser Sorte stimmt auffallend mit dem verdünnter Piperonallösungen. Vanillon enthält 0·4 bis 0·7 Proc. Vanillin, dem hartnäckig ein öliger Körper, wahrscheinlich ein zweiter Aldehyd anhaftet; das von Filtrirpapier aufgesogene Oel roch nicht nach Piperonal, sondern nach Bittermandelöl. Die aus dem Vanillon dargestellte Vanillinsäure war durch eine zweite Substanz, wahrscheinlich Benzoësäure verunreinigt. Vielleicht rührt der heliotropartige Geruch des Vanillons von Vanillin her, dem etwas Benzaldehyd beigemengt ist. Der wässerige Extract der mit Aether erschöpften Vanilleschoten reducirt Fehling'sche Lösung und scheidet beim Kochen ein gelbes Harz ab, es ist also möglich, dafs in die wässerige Lösung ein Glucosid übergeht, das vielleicht mit der Bildung des Vanillins zusammenhängt.

Ueber die Abstammung der *Vanille*, deren Handelssorten und die Zubereitung derselben für den Handel, finden sich Angaben im Pharm. J. Trans. (3).

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 482. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1287. — (3) Arch. Pharm. 9, 448; Pharm. J. Trans. 1874.

Nach J. Jobst (1) ist der wirksame Bestandtheil der *Cotorinde* (2) ein krystallisirter Körper, der bis zu $1^1/_2$ Proc. in der Rinde enthalten ist und gewonnen wird, indem letztere mit Aether kalt erschöpft, der Auszug bis auf $^1/_{10}$ abdestillirt und mit 6 Thl. warmem Petroläther vermischt wird. Die warme Flüssigkeit von ausgeschiedenem Harz abgegossen läfst Krystalle fallen, die durch Aufrühren von harzigen Abscheidungen leicht befreit und durch wiederholtes Krystallisiren aus heifsem Wasser rein erhalten werden können. Das *Cotoïn*, $C_{21}H_{20}O_6$, stellt gelblich-weifse leichte quadratische Prismen dar, die den beifsenden Geschmack der Rinde in höchstem Grade besitzen, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind, schwieriger von Benzin und Petroläther aufgenommen werden. Es schmilzt bei 124° und reagirt neutral. Alkalien lösen es mit gelber Farbe, Säuren fällen es wieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braungelber, Salzsäure mit rein gelber, Salpetersäure mit blutrother Farbe. Es reducirt schon in der Kälte Gold- und Silbersalze, ebenso Fehling'sche Lösung. Eisensalze erzeugen in verdünnter Lösung eine braunrothe Färbung, in concentrirter eine braunschwarze Fällung. Bleizucker fällt nicht, Bleiessig wirkt gelb fällend, der bei 130° getrocknete Niederschlag ist nach $C_{21}H_{20}O_6 + 2 (PbO_2H_2)$ zusammengesetzt.

Aus einer anderen Sorte der *Cotorinde* erhielt J. Jobst (3) nebst anderen krystallisirten Körpern eine in gelben Blättern krystallisirende Substanz, das *Paracotoïn*, das von den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwieriger als das Cotoïn aufgenommen, von Salpetersäure nur gelb gelöst, von Bleiessig nicht gefällt wird. Nach Untersuchungen von Burkart wirkt das *Paracotoïn* seiner Schwerlöslichkeit halber schwächer, wie das Cotoïn, hat aber auch hervorragend antidiarrhöeische Eigenschaften.

(1) N. Rep. Pharm. 25, 28; Pharm. J. Trans. [3] 6, 764. — (2) Jahresber. f. 1875, 838; aufserdem N. Rep. Pharm. 24, 517 und 583. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1633.

Burkart (1) bespricht die therapeutische Verwendung der *Cotorinde* und des *Cotoïns* als Specificum gegen Diarrhöe. Er hebt hervor, dafs bei letzterem eine Reihe von störenden Nebenwirkungen ausbleiben, die bei Dosirung der Rinde, in Folge der in ihr enthaltenen Weichharze, in hohem Grade auftreten. Das *Cotoïn* zeichnet sich durch seine besondere Wirksamkeit aus, die selbst dort ersichtlich ist, wo Opium erfolglos war, dann dadurch, dafs ihm narcotische und toxische Nebenwirkungen abgehen.

O. Hesse (2) erklärt Butlerow's *Cynanchol* (3) als ein Gemenge, und zwar wäre der in Nadeln krystallisirende Theil Echicerin (4), die Blättchen Echitin (4).

J. Martens (5) beschreibt ein Verfahren zur Conservirung des Saftes der *Moosbeeren*, welche von *Vaccinium Oxycoccos* L. stammen. Die hart gefrorenen Beeren werden zerquetscht und der Brei auf einen Spitzbeutel gebracht, worauf bei Zimmertemperatur der klare, fast schleimfreie Saft abfliefst, welcher sich in verschlossenen Flaschen ein Jahr lang unverändert hält. Durch Eindampfen dieses Saftes in Porcellanschalen im luftverdünnten Raume läfst sich ein haltbares Extract bereiten, das die Farbe des frischen Saftes und den Geschmack der frischen Beeren besitzt.

A. Peltz (6) untersuchte eine Sorte von *Lakritzensaft*, die aus Italien stammte. Er fand : Feuchtigkeit 14 Proc., trockenes Extract 75 Proc., Glycyrrhizin 15 Proc., Stärkemehl 2·5 Proc., Zucker 10 Proc.

O. Billinger (7) liefert geschichtliche Beiträge über die Verwendung des *Opiums* als Arzneimittel.

W. D. Howard (8) fand in einer als völlig rein bezeichneten Sorte von *persischem Opium* :

(1) N. Rep. Pharm. 25, 520. — (2) Ann. Chem. 182, 163. — (3) Jahresber. f. 1875, 841. — (4) Jahresber. f. 1875, 779. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 1. — (6) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 257; Pharm. J. Trans. [3] 7, 315. — (7) N. Rep. Pharm. 25, 288; Pharm. J. Trans. [3] 7, 452. — (8) Pharm. J. Trans. [3] 6, 721.

Morphin	10·40 Proc.
Codeïn	0·29 „
Narcotin	2·50 „
Thebain	0·57 „
Cryptopin	0·09 „
Papaverin	Spur.

B. Proctor (1) fand in einer wohlfeilen Sorte von *persischem Opium* nur 0·25 Proc. Morphin.

F. A. Flückiger (2) hat Bemerkungen über Abstammung und Verbreitung der *Rhabarber* mitgetheilt.

J. R. Jackson (3) fügt einige Bemerkungen über das Vaterland der Rhabarber und über die Zubereitung der Wurzeln für den Handel hinzu.

R. Faſsbender (4) empfiehlt zur Darstellung des *Blauschillerstoffes der Atropa Belladonna*, der sich in allen Theilen der Pflanze findet, folgendes Verfahren. Die Beeren werden mit Wasser zerquetscht, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, mit Alkohol extrahirt, wieder verdampft und in Wasser gelöst. Die Lösung durch Thierkohle filtrirt giebt an die Kohle den Farbstoff ab, welcher ihr durch Behandeln mit Weingeist und Ammoniak entzogen werden kann. Die geringsten Mengen lassen sich in einer Lösung durch die eigenthümliche blaue Farbe erkennen.

A. Butlerow (5) untersuchte den *Milchsaft* von *Cynanchum acutum* L. Die wässerige Flüssigkeit, welche sich bei längerem Stehen über einem weichen weiſsen Harze abgeschieden hatte, enthielt ein flüchtiges, nicht giftiges *Alkaloïd*, das nicht näher untersucht wurde. Aus dem weiſsen Harze wurde eine krystallinische Substanz abgeschieden, die bei 135 bis 145° schmilzt und nach der Formel $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt ist. Butlerow nennt dieselbe Cynanchol. Wenn das Cynanchol einen

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 1024. — (2) N. Rep. Pharm. 25, 1; Pharm. J. Trans. [3] 6, 861. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 966. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1357. — (5) Ann. Chem. 180, 349; N. Petersb. Acad. Bull. 21, 188; Pharm. J. Trans. [3] 7, 290; Bull. soc. chim. [2] 25, 294.

gemischten Aether vorstellt, so dürfte es nach seinem Verhalten nicht als Derivat eines Phenols, sondern eher als Derivat eines aromatischen Alkohols aufzufassen sein.

E. M. Holmes (1) stellt die Angaben über botanische Abstammung, therapeutische Verwendung und chemische Bestandtheile von *Gelsemium sempervirens* zusammen.

E. Rennard (2) liefert eine Zusammenstellung der Publicationen über Abstammung, Eigenschaften und Wirkungen von *Gelsemium sempervirens*.

Fr. L. Sonnenschein (3) theilt mit, dafs nach einer von Ch. Robbin ausgeführten Untersuchung die *Gelseminsäure* von Wormley (4) mit *Aesculin* identisch ist. Das aus der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* dargestellte Alkaloïd *Gelsemin* (5) wird gefällt durch Tannin, Goldchlorid, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Platinchlorid. In concentrirter Salpetersäure löst sich das Alkaloïd mit grüngelber Farbe, in concentrirter Schwefelsäure anfangs mit derselben Farbe, die bald in Röthlichbraun, beim Erwärmen in Dunkelschmutzigroth übergeht. Gelsemin in concentrirter Schwefelsäure gelöst liefert auf Zusatz von Kaliumdichromat eine kirschrothe, allmählich sich bläulichgrün färbende Flüssigkeit. Wird statt des Kaliumdichromats Ceroxyduloxyd angewendet, so entsteht eine lebhaft kirschrothe Färbung. Die Analyse ergab für das Gelsemin als kleinste Formel $C_{11}H_{19}NO_2$, für das *salzs. Gelsemin* $(C_{11}H_{19}NO_2)_2 + HCl$, für die Platindoppelverbindung $[(C_{11}H_{19}NO_2)_2HCl] + PtCl_4$.

G. W. Kennedy (6) beschreibt die Bereitung der verschiedenen pharmaceutischen Präparate, welche von der *Calabarbohne* verwendet werden.

Kruse (7) hat vergleichende Analysen der in den Monaten

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 481, 521, 561, 601. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 787. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1182; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 269. — (4) Jahresber. f. 1870, 884. — (5) Daselbst. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 78. — (7) Arch. Pharm. [3] **9**, 24; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 150.

Will man den Säuregehalt einer Salpetersäurelösung erfahren, so titrire man erst in einem bestimmten Volum die Gesammtmenge der Säure mit einem gemessenen Volum Alkalilösung, alsdann leite man das Ammoniak, welches sich aus 0·1 g schwefels. Ammonium entwickeln läſst, in ein bekanntes Volum derselben Lösung und titrire den in diesem Falle bleibenden Rest freier Säure von Neuem mit der Alkalilösung. Die Menge der freien Säure kann übrigens auch der Art bestimmt werden, daſs der zehnte Theil einer Lösung von kohlens. Kali, welche man sich durch Aufnehmen des Glührückstandes von 5 g Weinstein in 100 cbcm Wasser bereitet hat, genau mit der zu prüfenden Säurelösung abgesättigt wird. Mit Hülfe der folgenden Methode gewinnt Jean in kurzer Zeit sehr genaue Zahlen. Beim Kochen einer Kupferoxydullösung von bekanntem Gehalt mit concentrirtem, stark salzs. Zinnchlorür entsteht eine farblose Lösung von Kupferchlorür. Fügt man dieser Lösung Salpetersäure oder eines ihrer Salze bei, so wird eine, deren Oxydationsgrad entsprechende Menge des Kupferchlorürs in Kupferchlorid umgewandelt, wodurch die Lösung eine ausgesprochen gelbe Färbung annimmt. Diese Färbung verschwindet auf Zusatz einer verdünnten Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt. Aus der Menge der verbrauchten Zinnlösung läſst sich die Menge der Salpetersäure berechnen. Eisensalze müssen vor der Operation entfernt werden, organische Substanzen dürfen den Nitraten nicht beigemengt sein.

F. H. Storer (1) theilt eine Untersuchung über den Nachweis kleiner Mengen *Salpetersäure* mit. Der Werth der früheren Methoden wird wesentlich dadurch beeinträchtigt, daſs das reine Wasser, wenn es mit Luft und mit Reductionsmitteln, z. B. Cadmium, Zink, amalgamirtem Zink, in Berührung ist, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag. Da das Wasserstoffsuperoxyd partiell mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, macht sich der Nachtheil der Methoden noch mehr geltend.

(1) Sill. Am. J. [3] **12**, 176.

Scleroerythrins, des *Scleroiodins*, des *Sclerokrystallins* und des *Scleroxanthins*.

Church (1) berichtet über die Zusammensetzung und Eigenschaften des *Coleïns*, eines von *Coleus Verschaffetii* derivirenden Farbstoffes.

A. H. van Gorder (2) fand in dem *Asarum canadense* neben dem bereits bekannten ätherischen Oele ein weiches, angenehm riechendes *Harz*, dessen Geruch sich von dem des ätherischen Oeles aber wesentlich unterscheidet.

Nach M. Guichard (3) wird durch Alkohol aus *Xanthium spinosum* eine Substanz ausgezogen, welche den allgemeinen Reactionen nach als ein *Alkaloïd* betrachtet werden kann.

Godeffroy (4) fand dagegen in *Xanthium spinosum* weder ein Alkaloïd, noch ein Glucosid, noch einen Bitterstoff. Die Pflanze ist sehr reich an Asche, welche viel Alkalien und salpetersaure Salze enthält. Durch Destillation mit Wasser wurde ein nach Kamillen riechendes Destillat erhalten, aus dem eine geringe Menge eines grünlichen Oels abgeschieden werden konnte.

P. A. Hartzer (5) fand in den Blättern von *Eucalyptus globulus* Gerbsäure, eine Harzsäure, welche mit Schwefelsäure carminroth wird, eine (wahrscheinlich neue) Fettsäure, dann einen Körper, der entweder Cerylalkohol, oder ein neuer Alkohol ist, endlich noch eine harzartige, mit Schwefelsäure nicht roth werdende Substanz.

N. Gallois und E. Hardy (6) erhielten aus der Rinde von *Erythrophlaeum guineense* ein giftiges Alkaloïd, das Sie *Erythrophleïn* nennen; dasselbe ist farblos, krystallinisch, in Wasser, Weingeist, Amylalkohol und Essigäther löslich, mit Salzsäure liefert es eine krystallisirte Verbindung, aus deren wässeriger Lösung Ammoniak das Alkaloïd im krystallinischen Zustande abscheidet. Uebermangans. Kalium und Schwefelsäure

(1) Anal. 1, 178. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 969. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 249. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1796. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 314. — (6) Pharm. J. Trans. [3] 7, 77; Bull. soc. chim. [2] 26, 39; Instit. 1876, 205 (Nr. 180).

färben das Erythrophleïn violett. Frucht und Blätter von *Erythrophlaeum coumenga* enthalten wahrscheinlich dasselbe Alkaloïd.

J. P. Heaney (1) fand in der Wurzel von *Megarrhiza californica* eine organische Säure, die Er *Megarrhizasäure* nennt, Fett, ein krystallisirendes Harz, *Megarrhizitin* genannt, ein Glucosid, *Megarrhizin*, das sich durch Säuren und Barytwasser in Zucker und *Megarrhizioretin* spalten läfst. Die Asche der Wurzel enthält: Magnesia, Kalk, Eisen, Kali, Natron, Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure.

Th. Anderson (2) erhielt aus dem Holze von *Baphia nitida* durch Extrahiren mit Aether und Alkohol neben drei verschiedenen Farbstoffen *Baphiin* und *Baphiasäure*. Baphiin ist eine in farblosen Blättern krystallisirende, in Alkohol and Aether leicht, in Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer, in Wasser unlösliche Substanz, welche nach der Formel $C_{12}H_{10}O_4$ zusammengesetzt ist. Durch Kochen von Baphiin mit alkoholischer Kalilauge und Ansäuern der gekochten Flüssigkeit mit Salzsäure erhält man einen Niederschlag von *Baphiasäure*, eine farblose, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{22}O_{10}$ oder $C_{24}H_{22}O_9$ (die Analysen entscheiden nicht, welche der beiden Formeln die richtige ist). Durch Kochen mit wässeriger Kalilauge entsteht aus dem Baphiin eine unlösliche Substanz, das *Baphinitin*, von der Zusammensetzung $n(C_4H_4O)$. Wird Baphiin bei Abschlufs der Luft mit starker wässeriger Kalilauge gekocht, so entsteht Baphinitin, ferner *Baphiniton* $C_{26}H_{26}O_6$, welches beim Behandeln mit Brom *Tribrombaphiniton* $C_{26}H_{23}Br_3O_6$ liefert, und eine bei 164·1° schmelzende, in Alkohol wenig lösliche Substanz, welche nicht näher untersucht wurde. Die Farbstoffe der Baphia nitida wurden spectroskopisch untersucht, Analysen wurden nicht ausgeführt.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 893. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 582.

E. M. Holmes (1) beschreibt zwei in Californien wachsende Pflanzen, welche jetzt als Arzneimittel verwendet werden, nämlich *Eriodictyon Californicum* Benth. und die mit dem Namen *Raiz del Indico* belegte Wurzel einer am Rio Grande wachsenden Pflanze. Nach F. G. Voelcker enthält diese Wurzel Chrysophansäure, Aporetin, Phaeoretin, Erythroretin, oxals. und äpfels. Kalk, Stärke, Gummi, Eiweifs, Zucker und Tannin.

R. Rother (2) untersuchte das von *Pyrethrum caucasicum, roseum* u. s. w. stammende *Insectenpulver*; Er fand darin eine harzartige, grünlichgelbe Säure, *Persicein;* ferner eine Säure von lichtbrauner Farbe, *Persiretin* und endlich als den wirksamen Bestandtheil eine leicht lösliche Säure, das *Persicin*; dieses letztere ist ein Glycosid, welches sich beim Kochen mit verdünnten Säuren sehr leicht spaltet in Persiretin und Zucker.

Hartsen (3) erhielt aus den Blättern von *Cypressus pyramidalis* eine amorphe gelbe, in Alkohol lösliche Substanz, welche durch eine alkoholische Bleizuckerlösung gefällt wird; aus den Früchten derselben Pflanze erhielt Er eine in Prismen krystallisirende, in Alkohol lösliche Substanz, welche gleichfalls durch Bleizucker gefällt wird.

A. R. Porter (4) fand in der Wurzel von *Sium latifolium* Zucker, Gummi, Eiweifs, Pectin, ein farbloses, angenehm riechendes ätherisches Oel, ein nicht flüchtiges Oel und ein Harz; das Harz scheint die giftige Wirkung der Wurzel zu bedingen. N. Rogers (5) fand in der Wurzel aufser einem ätherischen Oele zwei saure und ein indifferentes Harz (aus welchem letzteren sich ein in farblosen Nadeln krystallisirender, unzersetzt flüchtiger Körper abscheiden läfst), Stärke, Zucker, Gummi, Eiweifs, Salze von Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, endlich ein flüchtiges *Alkaloïd*, das Er für *Pastinacin* hält.

J. Clonet (6) hat die Samen von *Cassia occidentalis,*

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 781. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 72. — (3) Compt. rend. **82**, 1514; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 315. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 174. — (5) Daselbst, 433. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 909.

Körpers mit einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt erfährt man die Menge des vorhandenen Urans und kann daraus die entsprechende Quantität Phosphorsäure berechnen.

E. H. Jenkins (1) zeigt, dafs zur Erlangung genauer Resultate bei der *Bestimmung der Phosphorsäure* mit molybdäns. Ammonium die vorherige Abscheidung etwa beigemengter Kieselsäure nicht nothwendig ist.

Nach F. Selmi (2) erkennt man geringe Mengen *freier Phosphorsäure*, wenn man einen mit der zu prüfenden Flüssigkeit benetzten ringförmigen Platindraht in eine farblose brennende Wasserstoffflamme nahe der Ausflufsöffnung bringt. Sofort tritt die grüne Phosphorflamme auf. Die Gegenwart von Natronsalzen verhindert die Reaction, bei metallischen oder erdalkalischen Phosphaten tritt sie nach Benetzung mit Schwefelsäure ein.

R. C. Woodcock (3) entwirft Tabellen, welche die Umrechnung der bei der *Analyse von Superphosphaten* gefundenen Werthe gestattet.

Nach E. Erlenmeyer (4) löst sich ein Gewichtstheil saurer *phosphors. Kalk* (5) $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$ erst in 700 Gewichtstheilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Salz wird durch wenig Wasser mehr oder weniger in freie Phosphorsäure und in sich abscheidendes, unlösliches Dicalciumphosphat $CaHPO_4 + 2 H_2O$ gespalten. Die Märcker'sche (6) Extraction der Phosphorsäure aus Superphosphaten kann demnach nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge freier Phosphorsäure genaue Resultate geben, da wenn diese Säure das saure Phosphat nicht begleitet, bis 8 Proc. Phosphorsäure in der Form des Dicalciumphosphats unlöslich werden können. Bei den bisherigen Digestionsmethoden der Superphosphate, welche keine freie Phosphorsäure enthalten, lassen sich nur

(1) Sill. Am. J. [3] 12, 204. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 34; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 344 (Corresp.). — (3) Chem. News 34, 221. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber 1876, 1839. — (5) Jahresber. f. 1857, 145. — (6) Jahresber. f. 1873, 919.

P. H. Dilg (1) fand in dem wässerigen Auszuge der Wurzel von *Euphorbia Ipecacuanha* keinen Zucker, wird der Auszug aber mit Salzsäure gekocht, so giebt er dann die Zuckerreaction. Das alkoholische Extract enthielt Fett, eine wachsartige Substanz und einen krystallisirten Körper. Der Auszug, welcher mit Petroleumäther bereitet wurde, enthielt *Euphorbon*.

Preobraschensky (2) hat eine chemische Untersuchung des aus dem *indischen Hanf* gewonnenen *Haschisch* vorgenommen. Er fand neben nicht näher untersuchten harzigen Substanzen darin eine flüchtige Base, die Er für *Nicotin* hält; eine Analyse derselben hat Er nicht ausgeführt. Auch aus dem Kraute von *Cannabis indica* erhielt Er durch Destillation mit Wasser sowie mit Kalilauge diese flüchtige Base.

J. Stenhouse und Ch. E. Groves (3) haben *Rocella fuciformis* untersucht, welche sich durch einen intensiv bitteren Geschmack auszeichnet. Die mit Kalkmilch behandelte und wieder getrocknete Flechte wurde mit heifsem Weingeist erschöpft, nach Befreiung der weingeistigen Extracte vom Alkohol der Rückstand einigemale mit kleinen Mengen Weingeist und dann mit Benzol zur Entfernung von Fett und Chlorophyll ausgekocht und was nun übrig blieb wurde in kochendem Weingeist gelöst und heifs filtrirt. Beim Erkalten schieden sich zweierlei Krystalle ab, feine federförmige, welche noch nicht näher untersucht sind und grofse glänzende Prismen, welche *Picrorocellin* genannt werden. Das Picrorocellin schmilzt bei 192 bis 194°, es ist in heifsem Weingeist mäfsig, in Aether und Benzol spärlich löslich, in Wasser, Petroleum, Schwefelkohlenstoff fast unlöslich; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{27}H_{29}N_3O_5$. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es zersetzt, es entsteht *Xanthorocellin*, beim Oxydiren des Picrorocellins mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat entsteht Benzaldehyd und Benzoësäure. Wird Picrorocellin auf 220° erhitzt, oder mit verdünnter

(1) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 455. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 705; vgl. S. 885. — (3) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 60.

Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, oder am besten in Eisessig gelöst und die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure gekocht, so entsteht *Xanthorocellin*, $C_{21}H_{17}N_{2}O_{2}$, eine in gelben Nadeln krystallisirende, in heifsem Weingeist leicht lösliche Substanz; dieselbe wird durch Salpetersäure in der Wärme stark angegriffen und liefert dabei eine in hexagonalen Tafeln krystallisirende, bei 275° schmelzende Substanz, die noch näher zu untersuchen ist. Durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Natronlauge wird aus dem Picrorocellin eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_{2}O_{3}$ erhalten, welche in grofsen, farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen krystallisirt.

N. Kopylow (1) hat eine Untersuchung der *Kürbissamen* ausgeführt. Er fand in denselben weder ein Alkaloïd, noch ein Glycosid; Dorner und Wolkowitsch hatten ein Glycosid erhalten, das Sie *Curcurbitin* nannten. Das durch Pressen der Samen erhaltene fette trocknende Oel besteht aus den Glyceriden der Palmitin-, Myristin- und Oelsäure; das durch Aether extrahirte Oel enthält freie Fettsäuren.

Buchheim (2) hält Seine (3) früher geäufserte Ansicht über den wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns aufrecht gegenüber Einwänden von E. Salkowski.

O. N. Witt (4) stellt Betrachtungen an über die Natur der *Farbstoffe* und das Princip, welches ihre färbenden Eigenschaften bedingt. Er stellt folgende allgemeine Sätze auf. 1) Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe. (Als farbstoffgebende Gruppe [Chromophor] ist z. B. NO_2 zu betrachten.) 2) Das Chromophor äufsert seinen farbstofferzeugenden Einflufs mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben im freien Zustande sich befinden. 3) Von zwei im Uebrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 513. — (2) N. Rep. Pharm. 25, 426. — (3) Jahresber. f. 1875, 841. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 522.

H. W. Mitchell (1) bestätigt die von Wartha über den *Lackmus* gemachten Angaben, bis auf den Indigo, welchen Mitchell in den von Ihm untersuchten Lackmussorten nicht auffand.

V. Wartha (2) erhält beim Behandeln von käuflichem *Lackmus* mit gewöhnlichem Weingeist eine trübe blauviolette Flüssigkeit, aus der sich beim Kochen *Indigo* abscheidet, der wahrscheinlich absichtlich zugesetzt ist, während ein roth, bei manchen Sorten grün fluorescirender Farbstoff gelöst bleibt. Der mit Weingeist extrahirte Lackmus liefert beim Behandeln mit Wasser eine dunkel gefärbte Lösung, welche nach dem Eindampfen an Essigsäure enthaltenden Alkohol einen scharlachrothen Farbstoff abgiebt, während ein in Wasser mit röthlichbrauner Farbe löslicher, gegen Säuren äufserst empfindlicher Farbstoff zurückbleibt.

B. C. Niederstadt (3) beschreibt einen *Farbstoff der Musa Fehii*, eines Baumes, der auf den Anhöhen der Insel Taiti wächst; dieser Baum liefert einen Saft, aus dem sich beim Stehen eine kautschukartige Masse absondert, über welcher sich dann eine wässerige, in dünnen Schichten himbeerroth, in dickeren Schichten blauviolett gefärbte Flüssigkeit befindet; mit dieser Flüssigkeit lassen sich Baumwolle und Leinen färben, bei Anwendung von Alaunbeize entsteht ein ins Graue spielendes Violett, bei Anwendung von Zinnbeizen ein prächtiges Violett.

C. Liebermann (4) bringt eine Notiz über *Pittakal*, einen Farbstoff, der von Reichenbach (5) vor geraumer Zeit aus dem Buchenholztheeröl dargestellt wurde. Die von Grätzel in den Handel gebrachten braunen erdigen Massen (rohes Pittakal) digerirt man zur Reinigung mit heifser verdünnter Essigsäure, fällt darauf das gewonnene Filtrat mit essigsaurem Blei im Ueberschufs, wäscht den Niederschlag aus und zersetzt ihn

(1) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 354; Am. Chemist **6**, 460; Chem. News **34**, 140. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 217. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 165. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 334. — (5) Jahresber. von Berzelius.

mit Schwefelwasserstoff. Neben dem Schwefelblei scheidet sich auf diese Weise auch der gröfste Theil des Farbstoffs aus, während ein anderer Theil im Filtrat zu finden ist. Zur Gewinnung des Farbstoffes aus dem Niederschlage verfährt man derart, dafs man letzteren mit warmem Alkohol extrahirt, das erkaltete Filtrat von neuem filtrirt, verdunstet, den Rückstand nach dem Pulvern mehrmals mit Alkohol abspült und die so erhaltene Masse aus diesem oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Zur Gewinnung des Farbstoffs aus dem erwähnten Filtrat vom Bleiniederschlage, sowie aus den rückständigen alkoholischen Waschflüssigkeiten verdampft man die gesammten Lösungen auf ein kleines Volum, fügt etwas Kalkmilch hinzu, säuert mit Essigsäure an, kocht auf, läfst erkalten, filtrirt, fällt mit Bleiessig und verfährt endlich mit dem erhaltenen Niederschlag wie oben angegeben. Der reine Farbstoff, welcher *stickstofffrei* ist, bildet orangefarbene Nadeln, die in Alkohol schwierig, in Essigsäure leicht mit brauner Farbe löslich sind, von fixen Alkalien zu einer purpurfarbigen und von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit gelöst werden. Diese alkalischen Lösungen werden durch Kalk-, Magnesia-, Baryt- und Zinnsalze zu blauen Niederschlägen gefällt, von denen diejenigen des Kalks und der Magnesia in reinem Wasser löslich sind und wie die anderen auch manchmal goldglänzend erscheinen. Bleizucker fällt auch die essigsaure Lösung des Farbstoffs. Uebergiefst man diesen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst er sich mit rother Farbe darin auf; die schwefels. Lösung geht indessen beim Erwärmen in reines Königsblau über. Befeuchtet man ihn nur mit starken Mineralsäuren, so färbt er sich goldglänzend; leitet man in seine alkalische Lösung Kohlensäure, so scheidet sich ein blaues, in reinem Wasser lösliches Salz ab.

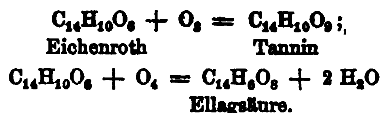
C. Liebermann und O. Burg (1) erhielten beim Umkrystallisiren von käuflichem *Brasilin* zweierlei Krystalle, nach den Formeln $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O$ resp. $C_{16}H_{14}O_5 + 1^1/_2 H_2O$ zu-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1883.

sammengesetzt; bei 125 bis 130° verlieren beide das Wasser. Aus Brasilin und Essigsäureanhydrid wurden weiſse atlasglänzende Nadeln von *Tetracetbrasilin* $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_4O_6$ erhalten, die bei 149 bis 151° schmelzen. Wässerige Brasilinlösungen liefern mit Bleizucker einen weiſsen Niederschlag von *Brasilinblei* $C_{16}H_{12}PbO_5 + H_2O$. Brasilin in Alkalilauge gelöst geht an der Luft in *Brasileïn* $C_{16}H_{12}O_5$ über, auch durch Zusatz von weingeistiger Jodlösung zu wässeriger Brasilinlösung erhält man Brasileïn und zwar als silberglänzende rhombische Blättchen, die sich in alkalischer Flüssigkeit mit purpurrother Farbe lösen. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Brasilin wurden Substitutionsproducte erhalten, die *Dichlorbrasilin* und *Dibrombrasilin* sein dürften. Liebermann und Burg halten durch diese Resultate die Formel $C_{16}H_{14}O_5$ besser gestützt, als die alte Brasilinformel $C_{22}H_{20}O_7$ und sind demgemäſs der Meinung, daſs Brasilin und Hämatoxylin in demselben chemischen Verhältnisse zu einander stehen, wie Alizarin und Purpurin.

J. Oser (1) hat eine Untersuchung über die *Gerbsäuren der Eiche* ausgeführt. Der Gerbsäuregehalt der vor einem Jahre schon ausgebildeten Zweige bleibt vom März bis Ende October ziemlich constant, der Gerbstoffgehalt der Knospen ist bedeutend gröſser, als der der Zweige; in den frischen Trieben steigt der Gerbstoffgehalt vom Juli an sehr bedeutend, im Winter nimmt er wahrscheinlich in Folge innerer Respiration ab. Der Gerbstoffgehalt der Blätter ist ein sehr bedeutender, er scheint von der Individualität der zugehörigen Bäume bedingt zu sein, da Blätter von verschiedenen Bäumen bedeutende Schwankungen im Gerbstoffgehalte zeigten. Eine nähere Untersuchung ergab, daſs in den Blättern Ellagsäure enthalten sei und daſs die Gerbsäure der Blätter mit der Eichenrindengerbsäure identisch ist. Die Formel der Rindengerbsäure nimmt Oser $C_{20}H_{20}O_{11}$ an, die des Eichenroths $C_{14}H_{10}O_6$; ihre Beziehungen zur Ellagsäure und zum Tannin drückt Er folgendermaſsen aus :

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 165.

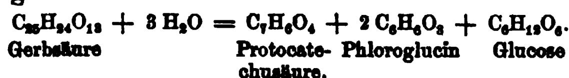


$$\underset{\text{Eichenroth}}{C_{14}H_{10}O_6} + O_3 = \underset{\text{Tannin}}{C_{14}H_{10}O_9};$$

$$C_{14}H_{10}O_6 + O_4 = \underset{\text{Ellagsäure.}}{C_{14}H_6O_8} + 2\,H_2O$$

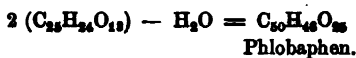
E. Johansen (1) hat eine umfassende Arbeit über die *Gerbstoffe der Weiden-, Eichen- und Ulmenrinde* veröffentlicht. Bei der Spaltung des aus der Eichen- und Weidenrinde abgeschiedenen Gerbstoffgemenges tritt sowohl Gallussäurehydrat, als Pyrogallussäure auf, woraus die Annahme gemacht werden kann, dafs dem Rindengerbstoffe Tannin beigemengt ist und dafs es in den Rinden schon präformirt vorkommt, während es der Ulmenrinde fast fehlt. Demnach ist die Voraussetzung gerechtfertigt, dafs in den pathologischen Gebilden der Eichen und Weiden sich das Tannin nur als Secret ansammelt. Johansen beobachtete, dafs aus der syrupösen Weidengerbstofflösung nach etwa 2 Wochen langem Stehen sich Krystalle abschieden, welche bei näherer Untersuchung als *Benzohelicin* erkannt wurden.

C. Etti (2) fand in den *Hopfenzapfen* ein bitteres Harz, eine wachsartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{28}O$, Phosphorsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Gerbsäure, ferner *Hopfenzapfenphlobaphen.* Die *Hopfenzapfengerbsäure* hat die Zusammensetzung $C_{25}H_{24}O_{13}$; sie spaltet sich nach folgender Gleichung :



$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{25}H_{24}O_{13}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Phloroglucin}}{2\,C_6H_6O_3} + \underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Das Phlobaphen scheint durch Wasseraustritt aus der Gerbsäure auf folgende Weise zu entstehen :



$$2\,(C_{25}H_{24}O_{13}) - H_2O = \underset{\text{Phlobaphen.}}{C_{50}H_{46}O_{25}}$$

Das Phlobaphen spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Glucose und eine rothe Substanz, wie folgt :



$$C_{50}H_{46}O_{25} + 2\,H_2O = \underset{\text{rothe Subst.}}{C_{38}H_{26}O_{15}} + 2\,C_6H_{12}O_6$$

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 210. — (2) Ann. Chem. 180, 223.

Nach G. C. Wittstein (1) besteht das von dem Parfumeur Maczuski in Wien unter dem Namen *Nufsextract* verkaufte *Haarfärbemittel* aus einer Auflösung von Brenzgallussäure, Eisenchlorid und Kupferchlorid in Rosenwasser und Salzsäure.

S. Cloëz (2) theilt im Anschlusse an Seine (3) früheren Beobachtungen über das *Eläococcaöl* mit, dafs dasselbe unter dem Einflusse der stärker brechbaren Lichtstrahlen butterartige Consistenz annimmt und dafs der Schmelzpunkt dann um 32° höher liegt. Durch Verseifen des Oeles erhielt Er Glycerin und zwei Säuren, die eine ist fest, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 48°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, flüssigen Kohlenwasserstoffen und wässerigem Weingeist, sie absorbirt begierig Sauerstoff und geht dabei in eine harzige Substanz über; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{30}O_3$, Cloëz nennt sie *Margarolsäure*; die zweite Säure, welche Er *Eläolsäure* nennt, ist flüssig und giebt ein in Aether lösliches Bleisalz. Es sind demnach in dem Eläococcaöl die Glycerinäther dieser beiden Säuren enthalten, nämlich *Eläolin* und *Margarolin*. Das durch die Wirkung des Lichtes fest gewordene Oel giebt durch Verseifung ein Gemenge von Fettsäuren, deren eine bei 72° schmilzt, weniger Sauerstoff enthält, als die Margarolsäure und von Cloëz *Stearolsäure* genannt wird.

In einer zweiten Abhandlung ergänzt und berichtigt Cloëz (4) Einiges. Die *Margarolsäure* der früheren Abhandlung nennt Er jetzt *Eläomargarinsäure* und giebt ihr die Formel $C_{17}H_{30}O_2$. Das Eläococcaöl enthält etwa 75 Proc. *Eläomargarin*, der Rest ist gewöhnliches *Olein*. In dem am Lichte fest gewordenen Oele ist das flüssige *Eläomargarin* in festes *Eläostearin* (das Stearolin der früheren Abhandlung) übergegangen; dabei hat sich die procentische Zusammensetzung nicht geändert. Die *Eläostearinsäure* ist vielleicht eine polymere Modification der

(1) Arch. Pharm. [3] 9, 22. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 200; Compt. rend. 82, 501. — (3) Jahresber. f. 1875, 855. — (4) Compt. rend. 82, 943.

Eläomargarinsäure. Das bei Luftabschlufs längere Zeit auf 180° erhitzte Oel verliert die Eigenschaft, am Lichte fest zu werden; das *Eläomargarin* geht durch das Erhitzen in *Eläolin* über.

W. Dymock (1) bestimmte das specifische Gewicht des kalt geprefsten *Chaulmograöles* zu 0·9. Dieses Oel giebt mit Schwefelsäure eine olivengrüne Färbung, das durch Kochen mit Wasser aus den Samen gewonnene Oel nimmt mit Schwefelsäure zuerst Siennafarbe an und wird dann auch olivengrün.

G. Dragendorff (2) hat umfassende Studien über *ätherische Oele* veröffentlicht. Die umfangreiche Abhandlung enthält folgende Kapitel : Löslichkeit der ätherischen Oele in Weingeist verschiedener Concentration, relative Mengen von Oel und Wasser im Destillate bei der Destillation der Oele mit Wasser, Nachweis ätherischer Oele.

C. T. Kingzett (3) hat Seine (4) Versuche über *Oxydation ätherischer Oele* fortgesetzt; Er fand zunächst Seine früheren Angaben bestätigt. Die bei der Oxydation des Terpentinöls erhaltene Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, Camphersäure, Essigsäure u. s. w. zeichnet sich durch bemerkenswerthe *antiseptische* Eigenschaften aus, welche dem Wasserstoffhyperoxyde und der Camphersäure zukommen. Auch andere ätherische Oele gaben bei der Oxydation durch den atmosphärischen Sauerstoff ähnliche Resultate, wie das Terpentinöl. Aethyläther liefert, in derselben Weise behandelt, Wasserstoffhyperoxyd und Essigäther.

Kingzett (5) ist der Ansicht, dafs in der Nähe von *Fichten*- und *Eucalyptus*-Wäldern dadurch günstige Gesundheitsverhältnisse der Menschen stattfinden, dafs durch die fortwährende Oxydation der in den Bäumen enthaltenen ätherischen Oele an der Luft Wasserstoffhyperoxyd und Camphersäure entstehen, welche antiseptisch und desinficirend wirken.

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 761. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 541, 581, 642, 681, 721. — (3) Chem. News 34, 127, 135. — (4) Jahresber. f. 1875, 849. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 7, 449.

Nach S. Cohné (1) werden *trocknende Oele* durch die Einwirkung einer verdünnten wässerigen Lösung von *Wasserstoffhyperoxyd* in nicht trocknende umgewandelt, ohne daſs dabei das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt wird.

Ueber die Cultur der Rosen und die Erzeugung des *Rosenöles* finden sich einige Angaben im Monit. scientif. (2).

F. A. Flückiger (3) giebt folgende charakteristische Reaction an für das ätherische Oel des *Dipterocarpus-Balsames*, der auch *Gurjunbalsam, Holzöl (Wood-oil)* genannt wird : das Oel in ungefähr 20 Thl. Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einem Tropfen eines erkalteten Gemenges gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure gemischt, nimmt eine prachtvolle violette Färbung an; diese Reaction zeigt auch der Gurjunbalsam selbst, Gegenwart von Copaivabalsam stört die Reaction nicht. Leberthran und Baldrianöl werden unter denselben Umständen eben so schön violett gefärbt, aber nur sehr vorübergehend.

Guibourt (4) macht einige Angaben über den *Gurjunbalsam* oder *Wood-oil*. Derselbe ist braun, durchsichtig, dickflüssig, enthält 65 Proc. flüchtiges Oel, 34 Proc. Harz, 1 Proc. Wasser und Essigsäure; er stammt von verschiedenen *Dipterocarpus*-Arten, so von *D. turbinatus*, *D. incarnus*, *D. alatus*, *D. costatus*. Verschiedene Reactionen unterscheiden den Gurjunbalsam vom Copaivabalsam.

E. v. Gerichten (5) erhielt aus den Petersiliensamen durch Extrahiren mit Weingeist, Destillation und Digestion des Rückstandes mit Aether reines *Apiol* oder *Petersiliencampher* in Form langer weiſser spröder Nadeln von schwachem Petersiliengeruche; dasselbe schmilzt bei 30°, siedet bei ungefähr 300° und hat das spec. Gew. 1·015; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt liefert das Apiol eine in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende

(1) Chem. News 33, 188. — (2) Monit. scientif. [3] 6, 546. — (3) Arch. Pharm. [3] 9, 420; Pharm. J. Trans. [3] 7, 2. — (4) Chem. News 34, 85. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1477; vgl. S. 846.

Substanz, welche bei 53·5° schmilzt, in Alkohol und Aether leicht löslich ist und durch Oxydation mit Chromsäure oder übermangans. Kali krystallinische Blättchen liefert; Chloroform und concentrirte Schwefelsäure färben die aus dem Apiol durch alkoholische Kalilauge erhaltene Substanz anfangs rothviolett, dann grün. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht liefert die Substanz Oxalsäure und einen in gelben glänzenden Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 114° schmilzt, in kochender Kalilauge mit purpurrother Farbe sich löst und aus dieser Lösung durch Kohlensäure gefällt wird.

J. Kallen (1) erhielt bei der Destillation der *Alantwurzel* mit Wasserdämpfen eine weifse Krystallmasse, welche aus zwei Substanzen besteht, dem *Alantol* und dem *Alantsäureanhydrid*. Alantol ist eine gelbliche pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei circa 200° siedet, nach der Formel $C_{10}H_{16}O$ zusammengesetzt ist und bei der Behandlung mit Phosphorpentasulfid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ liefert, der bei circa 175° siedet und bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure liefert. Das Alantsäureanhydrid wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in farblosen Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack erhalten, die in Wasser schwer, in Alkohol, Aether leicht löslich sind, bei 66° schmelzen, bei 275° unter theilweiser Zersetzung sieden und die Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_2$ besitzen. Die *Alantsäure* $C_{15}H_{22}O_3$ erhält man durch Lösen des Anhydrids in erwärmter Kalilauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form feiner Nadeln, die bei 90 bis 91° schmelzen, wobei sie unter Wasserverlust in das Anhydrid übergehen. Die Alantsäure ist zweiatomig, einbasisch, ihre Salze sind unbeständig. Alantsäure in Alkohol gelöst liefert beim Einleiten von Salzsäuregas neben etwas von dem Ester einen Körper von der Zusammensetzung $C_{15}H_{21}O_2Cl$, der beim Behandeln mit Aetzkali eine weifse amorphe Säure, die *Dialantsäure* liefert. *Alantamid* $C_{14}H_{20}(OH)CO.NH_2$

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 154.

entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Alantsäureanhydrids. Aetzkali zersetzt dasselbe unter Ammoniakentwicklung und Bildung von alants. Kali, mit Salzsäure giebt es die Verbindung $2(C_{15}H_{23}NO_2) + HCl$.

E. S. Wayne (1) fand in dem *ätherischen Oele* von *Buchu* eine in weifsen Nadeln krystallisirende Substanz, welche in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber in heifsem Wasser, Alkohol und Aether leicht löst; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tief dunkelblaue Färbung. In einem Versuche erhielt Wayne beim Behandeln des Buchuöles mit Natronlauge eine beträchtliche Menge von Salicylsäure, in drei anderen Sorten des Oeles war Salicylsäure nicht nachzuweisen.

F. A. Flückiger (2) hat den krystallinischen Riechstoff der *Iriswurzel*, welcher durch Destillation der Wurzel mit Wasserdampf erhalten wird, untersucht und gefunden, dafs derselbe aus Krystallen von *Myristinsäure* besteht, die mit einem wohlriechenden Oele durchtränkt sind; das letztere konnte wegen geringer Menge nicht näher untersucht werden. Nach weiteren Versuchen scheint die Myristinsäure in der Iriswurzel nicht im freien Zustande vorhanden zu sein, sondern sich erst bei dem Destillationsprocesse aus einer Verbindung abzuspalten.

N. Iwanow (3) hat das *ätherische Oel von Ledum palustre* untersucht. Er stellte das Oel aus der in der Umgegend von St. Petersburg gesammelten Pflanze durch Destillation mit Wasser dar; die reichlichste Ausbeute an einer weifsen krystallinischen, von flüssigem Oele durchtränkten Masse lieferten die Blätter und jungen Zweigspitzen *vor der Blüthe*. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt Iwanow farblose prismatische Krystalle von schwachem Geruche, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich sind; sie schmelzen bei 101° und sieden bei 174°, ihre alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Die Resultate der

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 723. — (2) Arch. Pharm. [3] **9**, 481; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 130. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 577.

Elementaranalysen entsprechen der Formel $C_5H_8O_2$. Das in der alkoholischen Mutterlauge verbliebene Oel sonderte bei langem Stehen in der Kälte noch Krystalle ab; das von diesen abgegossene flüssigbleibende Oel ist nicht näher untersucht worden. Durch Ausschütteln des bei der Destillation der Pflanze erhaltenen wässerigen Destillats mit Aether wurde ein dünnflüssiges, gelbrothes, angenehm riechendes Oel erhalten, das die Zusammensetzung C_8H_{10} zeigte.

A. Arzruni (1) hat durch Messungen an Krystallen von *Safrol* festgestellt, dafs diese dem monosymmetrischen Systeme angehören. Er theilt Beobachtungen von Flückiger mit, nach denen rectificirtes *Sassafrasöl* bei 0° eine reichliche Menge von Krystallen ausscheidet, während nur wenig von einem gelblichen Oele flüssig bleibt. Die Krystalle, auf 70° erwärmt, erstarren erst nach wochenlangem Stehen bei Temperaturen unter 0°; läfst man dieselben bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur aufthauen, so erstarrt die flüssige Masse leicht wieder beim Abkühlen. Demnach ist die Identität des *Sassafrascamphers* von St. Evre und des *Safrols* von Grimaux und Ruotte (2) erwiesen.

E. Busse (3) fand in dem *Tolubalsam* freie *Benzoësäure* und *Zimmtsäure*, ferner *Benzoësäure-* und *Zimmtsäurebenzyläther* und ein noch näher zu untersuchendes Harz.

J. Möller (4) hat die Stammpflanze des *Storax Liquidambar orientale* Mill. mikroskopisch untersucht und Beiträge zur Pharmacognosie der verschiedenen im Handel vorkommenden Storaxsorten geliefert.

W. v. Miller (5) macht weitere Mittheilungen (6) über die Gemengtheile des *flüssigen Storax* und einige Abkömmlinge derselben. *Styrol* gab mit saurem schwefligs. Natron keine Verbindung, fast die ganze Masse wurde polymerisirt, dagegen

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 615; Pogg. Ann. **158**, 244. — (2) Jahresber. f. 1869, 788. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 830; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 854. — (4) N. Rep. Pharm. **25**, 257. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 274. — (6) Jahresber. f. 1875, 857.

lieferte *Cinnamol* eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_8H_9SO_3Na$. Beim Destilliren des Storax mit Wasserdampf blieb eine schleimige Masse und ein kautschukähnlicher Körper in der Retorte; die schleimige Masse in Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure behandelt lieferte ein Harz, welches 77·04 Proc. Kohlenstoff und 9·4 Proc. Wasserstoff enthält. Nach dem Ausfällen mit Kohlensäure enthielt die Flüssigkeit noch Zimmtsäure und einen harzartigen, nach Vanille riechenden Körper. Der mit Natronlauge behandelte Storax enthielt ein Oel, welches im reinen Zustande abgeschieden fast farblos ist, nach Storax riecht und sich als *Zimmtsäurephenylpropylester* erwies; dieser zersetzt sich beim Destilliren und liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$; durch Verseifen erhält man aus diesem Ester bei 236° siedenden *Phenylpropylalkohol*. Aus *Styracin* wurden durch Einwirkung von Brom erhalten : *Styracindibromür* und *Styracintetrabromür*, letzteres als Harz, welches durch Reduction mit Natriumamalgam und Wasser ein bromfreies, dünnflüssiges, farbloses Oel liefert, das *Phenylpropionsäurephenylpropylester* zu sein scheint. Der Storax enthält aufser dem Zimmtsäurephenylallylester und Phenylpropylester noch einen Ester, dessen Alkohol nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O$ hat.

Bruylants (1) erhielt bei der trockenen Destillation des Natrium- und Calciumsalzes der *Pimarsäure* Propylen, Amylen, Propion und ein Tereben.

E. Buri (2) hat aus dem *Elemi* durch Behandeln mit heifsem Weingeist das *Amyrin* Baup's (3) dargestellt und näher untersucht. Es krystallisirt in farblosen, doppelt-brechenden Nadeln, schmilzt bei 177°, läfst sich zum Theile unzersetzt sublimiren, löst sich in heifsem Alkohol, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; in Wasser ist es unlöslich. 100 Thl. Weingeist von 92·5 Gew.-Proc. lösen bei 16° 3·627 Thl. Amyrin. Die weingeistige Lösung reagirt neutral, löst sich in wässerigen

(1) Instit. 1876, 238 (Nr. 184). — (2) N. Rep. Pharm. 25, 193; Pharm. J. Trans. [3] 7, 157. — (3) Jahresber. f. 1851, 528.

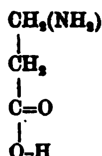
alkalischen Laugen nicht, sie ist rechtsdrehend. Die Elementaranalyse des Amyrins führte zu der Formel $C_{25}H_{42}O$, die Buri in $(C_5H_8)_5 . H_2O$ zerlegt. Concentrirte Schwefelsäure löst Amyrin mit gelbrother Farbe, Wasser fällt aus der Lösung eine braune Masse. Schmelzendes Aetzkali greift Amyrin wenig an, es werden Spuren von Oxalsäure und flüchtigen Fettsäuren gebildet. Durch Behandeln des Amyrins mit Essigsäureanhydrid bei 150° entsteht *Acetylamyrin* von der Zusammensetzung $C_{25}H_{41}O . C_2H_3O$. Brom erzeugt unter Abspaltung von Wasser ein gebromtes Product, welches ein farbloses, undeutlich krystallinisches Pulver ist und nach der Analyse eine der beiden Formeln $C_{40}H_{63}Br_3O$, $C_{40}H_{65}Br_3O$ besitzt. Aus den Producten der trockenen Destillation des Amyrins konnte keine constant siedende Verbindung erhalten werden.

Das *Icacin* von Stenhouse und Groves zeigt große Aehnlichkeit mit dem *Amyrin* und dürfte dessen Formel zweckmäßig als $(C_5H_8)_9 . OH_2$ aufgefaßt werden. Das von Stenhouse und Groves *Weihrauchharz* genannte Harz hält Flückiger für ein *Elemi*.

J. Hertz (1) fand, daß das in Mexico als Arzneimittel verwendete *Gummi Sonora* roher Schellack ist, in welchem sich ein rother Farbstoff findet, der nicht näher untersucht wurde und überdieß eine Säure von der Zusammensetzung $C_3H_7NO_2$. Diese Säure, welche isomer mit Alanin, Sarcosin, Lactamid und Urethan ist, nennt Hertz *Sarcosinsäure*; sie krystallisirt in weißen seideglänzenden Schuppen, welche leicht in kaltem, noch leichter in heißem Wasser sich lösen, in absolutem Alkohol sowie in Aether unlöslich sind; die wässerige Lösung reagirt sauer. Die Säure ist einbasisch, sie giebt Salze, von denen das Silber- und das Natriumsalz krystallisiren, das Baryum- und das Calciumsalz wurden nicht krystallisirt erhalten. Die Sarcosinsäure schmilzt bei 195°, sie ist nicht sublimirbar; beim Erhitzen mit Natronlauge liefert sie kein Ammoniak, sondern erst beim

(1) Arch. Pharm. [3] **6**, 234.

Glühen mit Natronkalk. Mit Salzsäure, mit Salpetersäure giebt sie krystallisirte Verbindungen, durch concentrirte Schwefelsäure wird sie beim Erhitzen verkohlt. Eine wässerige Lösung der Sarcosinsäure giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff Milchsäure. Hertz findet beim Vergleiche der Sarcosinsäure mit dem Alanin grofse Uebereinstimmung, beide zeigen den Charakter der Amidosäuren, unterscheiden sich aber durch Krystallform, Geschmack und schärfer hervortretende saure Eigenschaften von der Sarcosinsäure. Die Sarcosinsäure kann nach Hertz keine andere Constitution besitzen, als das Alanin :



doch steht sie wahrscheinlich der Milchsäure, das Alanin der Propionsäure näher. E. Reichardt (1) bemerkt dazu, dafs beim Waschen des rohen Schellacks mit Wasser und alkalischer Lauge die darin vorhandene Sarcosinsäure entfernt wird und daher in dem gereinigten Producte nicht zu uns gelangt. Er hebt hervor, dafs die Sarcosinsäure nicht der Fleischmilchsäure entspricht.

A. Kopp (2) untersuchte die für Parfümeriezwecke in den Handel gebrachte *Resina Guajaci Peruviana aromatica.* Durch Destillation mit Wasser erhielt Er 4 Proc. eines gelben ätherischen Oeles, dessen Geruch an Pfeffermünz und Citronen erinnerte; durch wiederholtes Fractioniren und Destilliren über Natrium wurde eine bei 167 bis 168° siedende Portion abgeschieden, die nach der Formel $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt war. Beim Schmelzen mit Aetzkali lieferte das Harz neben anderen Producten *Protocatechusäure.* Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure wurde aus dem Harze eine Nitroverbindung

(1) Arch. Pharm. [3] 8, 250. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 193.

von der Zusammensetzung $C_{28}H_{34}N_2O_{10}$ erhalten. Bei der trockenen Destillation des Harzes, aus dem das ätherische Oel bereits entfernt war, ging ein braunes Oel über, aus dem durch Fractioniren ein bei 285 bis 290° siedender Antheil erhalten wurde, der tiefblau gefärbt und nach der Formel $C_{20}H_{30}O$ zusammengesetzt war. Dieses blaue Oel gab beim Destilliren über Natrium ein farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}$.

J. Stenhouse und Ch. E. Groves (1) erhielten durch Destillation des *Weihrauchharzes* von *Icica heptaphylla* mit Wasser ein Oel, aus welchem Sie durch wiederholtes Fractioniren und Destilliren einen bei 264° siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{15}H_{24}$ abschieden, den Sie *Conimen* nennen. Das Conimen ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol leicht lösliche Flüssigkeit, welche durch concentrirte Schwefelsäure unter Erwärmung leicht polymerisirt wird. Das vom ätherischen Oele befreite Harz läfst sich durch Weingeist in zwei Körper trennen, in ein amorphes und in ein krystallinisches Harz, das letztere krystallisirt in blendend weifsen Nadeln, welche in heifsem Alkohol, sowie in Petroleum löslich sind; es wird für dasselbe der Name *Icacin* vorgeschlagen, die Resultate der Elementaranalyse entsprechen der Formel $C_{46}H_{76}O$. Die Behandlung mit Schwefelsäure sowie mit Salpetersäure lieferte keine für die weitere Untersuchung geeigneten Producte.

Reboux (2) bespricht die Abstammung des *Bernsteins* und die Unterschiede zwischen ächtem Bernstein und Copal, sowie künstlichem Bernstein.

Nach A. Peltz (3) erhält man eine klare, leicht filtrirbare *Lösung von Schellack* in Weingeist, wenn man den gepulverten Schellack durch Schütteln mit 90 procentigem Weingeist löst und dann die Lösung mit Petroleumäther schüttelt; nach ruhigem

(1) N. Rep. Pharm. 25, 366; Ann. Chem. 180, 253; Chem. Soc. J. 1876, 1, 175. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 194; Compt. rend. 82, 1874. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 94.

Stehen scheidet sich als untere Schichte die weingeistige, leicht filtrirbare Schellacklösung ab.

Thierchemie.

H. Weiske, Kellner, Schrodt und Wimmer (1) haben Versuche über die *Verwerthung animalischer Futtermittel durch Herbivoren* ausgeführt, wobei sogenannter *norwegischer Fischguano* verwendet wurde; dieser besteht der Hauptsache nach aus getrockneten und gepulverten Fischen, deren Fleischtheile behufs anderweitiger Verwerthung entfernt sind. Er ist ein trockenes, feinkörniges, wenig riechendes Pulver, welches circa 10 Proc. Stickstoff und 33 Proc. Mineralbestandtheile, vornehmlich Calciumphosphat enthält. Als Resultat stellte sich heraus, daſs der Pflanzenfresser seinen Bedarf an Eiweiſs ebensowohl in vegetabilischer wie in animalischer Form zu decken im Stande ist, ja daſs sogar eine Futtermischung, in welcher neben sehr stickstoffarmen Futtermitteln die stickstoffhaltigen Bestandtheile in animalischer Form enthalten sind, in Folge deren leichter Verdaulichkeit einen besseren Effect ausübt, als ein dieselbe Stickstoffmenge enthaltendes Gemische von gutem Wiesenheu und Haferschrot.

H. Weiske, O. Kellner und R. Wienand (2) haben Versuche über die *Hippursäurebildung im Körper der Herbivoren* bei Verabreichung verschiedenartiger Futtermittel angestellt und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt : Die bei der Wiesenheufütterung beobachtete starke Hippursäureausscheidung rührt von den dem Grase beigemengten Kräutern her. Durch Zusatz von Kochsalz zum Heu wird beim Hammel die Ausscheidung der Hippursäure etwas erhöht; Zugabe von Weizen, Bohnen,

(1) Chem. Centr. 1876, 747, 763, 778; Journ. f. Landwirthsch. 24, 265. — (2) Chem. Centr. 1876, 522, 586; Zeitschr. f. Biologie 12, 241.

Kartoffeln zum Wiesenheu setzte die Hippursäureausscheidung herab. Während bei Zugabe von Benzoësäure zum Wiesenheu diese vollständig in Hippursäure sich umwandelt, wird von Salicylsäure, die dem Futter beigemengt wurde, nur ein Theil als Salicylursäure, der Rest aber unverändert ausgeschieden. Bei Erbsen-, Weizen- und Haferfütterung, sowie bei Fütterung mit Erbsenstroh, Bohnenstroh und ungeschälten Kartoffeln wurde keine Hippursäure ausgeschieden, dagegen erfolgte ihre Ausscheidung beim Füttern mit Weizenstroh und Haferstroh. Bei Fütterung mit Wiesenheu, das mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt worden war, erfolgte keine Hippursäurebildung, dieselbe wurde herabgesetzt, wenn man mit Kalilauge extrahirtes Heu fütterte. Bei Fütterung mit Bohnen, Kartoffeln und Benzoësäure verliefs die letztere den Körper unverändert, selbst dann, als Glycin dem Futter zugesetzt wurde und Hippursäure, die man Bohnen und Kartoffeln zusetzte, wurde im Körper zerlegt.

J. Forster (1) hat für die Ansicht von Voit, dafs von dem *Organeiweifs* nur geringe Mengen, von dem *circulirenden Eiweifs* dagegen viel bedeutendere Mengen in einem Tage zerfallen, experimentelles Beweismaterial geliefert. Er spritzte Hunden von bedeutendem Körpergewicht, die Er auf das Hungergleichgewicht gebracht hatte, defibrinirtes Hundeblut mit der nöthigen Vorsicht in die Ven. jugul. ext. ein. Die Harnstoffausscheidung stieg nach der Injection nur unbedeutend, der Harn enthielt kein Eiweifs und gab keine Gallenfarbstoffreaction. Die geringe Vermehrung der Harnstoffausscheidung dürfte auf die durch die Injection bewirkte lebhaftere Circulation des Säftestromes in den Organen des Körpers zurückzuführen sein. Als bei weiteren Versuchen Serum von Pferdeblut und von Hundeblut statt des defibrinirten Blutes injicirt wurde, hob sich die Harnstoffausscheidung in den nächstfolgenden Tagen um ein Bedeutendes. Auch bei diesen Versuchen blieb der Harn der

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 35; Ber. der bayer. Acad. 1875, zweites Heft.

Versuchsthiere eiweifsfrei. Endlich wurde noch flüssiges Hühnereiweifs eingespritzt; auch in diesem Falle trat bald eine sehr bedeutende Steigerung der Harnstoffausscheidung ein; der Harn war diefsmal eiweifshaltig und zwar enthielt er unverändertes Hühnereiweifs, dessen Ausscheidung offenbar in Folge der zu grofsen Zufuhr desselben erfolgte. Durch diese Versuche hält Forster folgende Thatsachen als festgesetzt : I. In das Blutgefäfssystem eines Thieres eingeführtes Blut eines andern Thieres derselben Art wird nicht alsbald zersetzt, sondern verhält sich gleich dem bereits vorhandenen Blute. Diese Thatsache ist wichtig für die Lehre und Praxis der Transfusion. II. Direct in das Blut eingeführte Eiweifslösungen, welche nicht vorher dem Verdauungsacte unterlegen sind, zerfallen im Thierkörper in gleicher Weise und durch die gleichen Bedingungen, wie die durch Magen und Darm aufgenommenen Eiweifssubstanzen. III. Da das in den Körper in Form eines lebendes Organes eingeführte Eiweifs nicht alsbald in die dort herrschenden Bedingungen des Zerfalles geräth, während einfache Eiweifslösungen, ob durch den Darm, oder durch Injection in die Blutgefäfse eingeführt, in kürzester Zeit gröfstentheils zerfallen, so verhält sich in der That das im Körper vorhandene Eiweifs bezüglich der Fähigkeit des Zerfalles nicht gleichmäfsig, sondern man mufs zwischen dem an den Organen und Zellen gebundenen Eiweifs, das nur wenig zersetzt wird und dem die letzteren ernährenden Eiweifsstrome, der zum gröfsten Theile stets zerfällt, unterscheiden.

J. Forster (1) hat eine Untersuchung über die *Abstammung des Glycogens im Thierkörper* ausgeführt. In der Leber eines 24 kg schweren Hundes, der 10 Tage gehungert hatte, wurden 0·92 Proc. Glycogen gefunden. Die Leber eines Hundes von 22 kg Körpergewicht, der 9 Tage gehungert hatte und dem dann etwa 400 cbcm einer 50procentigen Traubenzuckerlösung vorsichtig in eine Ven. messaraica eingeführt wurden,

(1) N. Rep. Pharm. 25, 783; Ber. d. bayr. Acad. 1876, zweites Heft.

zeigte etwa 1½ Stunden nach dieser Procedur einen Glycogengehalt von 1·78 Proc. Einem Hunde von 28 kg Körpergewicht, der 10 Tage gehungert hatte, liefs Forster 400 ebcm 50procentiger Traubenzuckerlösung in eine Ven. femoralis einfliefsen; die Leber enthielt 1·53 Proc. Glycogen. Einem Hahne von 2·24 kg Körpergewicht wurden nach 2 Hungertagen 60 cbcm Zuckerlösung in die Jugularvene injicirt; die Leber enthielt 0·29 Proc. Glycogen. Die Glycogenvermehrung ist trotz der grofsen Zuckermenge, welche in den Körper eingeführt wurde, eine sehr geringe und schon dieser Umstand spricht nach Forster's Ansicht gegen die Annahme, dafs der eingeführte Zucker in Glycogen übergehe. Er ist vielmehr der Meinung, dafs das Glycogen von dem zersetzten Eiweifs abstamme und bei der reichlichen Zuckerzufuhr abgelagert werde. Die Vermehrung des Glycogens nach längerem Hunger ist dadurch erklärt, dafs bei Injectionen von Zucker die Eiweifszersetzung im Thierkörper bedeutend erhöht wird; dafür spricht auch die bei den angeführten Versuchen gefundene bedeutende Harnstoffausscheidung.

F. Jolyet und P. Régnard (1) haben eine neue Methode zur Untersuchung der *Respiration* von *Wasserthieren* beschrieben.

F. M. Raoult (2) hat den *Einflufs der Kohlensäure auf die Respiration der Thiere* untersucht. Er findet durch Versuche, die an Kaninchen angestellt wurden, dafs die Gegenwart von Kohlensäure in der Inspirationsluft die Quantität der Kohlensäure in der Exspirationsluft und somit auch die des consumirten Sauerstoffes verringert.

Tubini (3) fand, dafs die Kohlensäuremenge, welche von Fröschen durch die Haut abgegeben wird, nachdem ihnen die Lungen exstirpirt wurden, sich zu der von unverletzten Thieren wie 100 : 111 verhält. Die Kohlensäuremengen, welche im Finstern ausgeschieden werden, verhalten sich zu den unter Einwirkung des Lichtes abgegebenen wie 100 : 134.

(1) Compt. rend. 83, 1060. — (2) Compt. rend. 82, 1101; Ann. chim. phys. [5] 9, 198. — (3) Compt. rend. 83, 236.

P. Champion und H. Pellet (1) haben bei der Fortsetzung Ihrer (2) Untersuchungen über die *äquivalente Vertretung der mineralischen Substanzen im Thier- und Pflanzenorganismus* die *Aschen* verschiedener *Fleischsorten* analysirt mit folgenden Resultaten :

	Mensch 31 Jahre alt	*Hühnerfleisch* Nor-mandie	*Hühnerfleisch* Bour-bon	*Hühnerei* Nor-mandie	*Hühnerei* Bour-bon	*Rind-fleisch*	*Kalb-fleisch*	*See-fisch-fleisch*
Phosphorsäure	37·5	36·5	36·3	38·0	36·8	39·5	39·9	34·5
Chlor	8·4	7·2	8·9	6·1	6·9	5·0	4·6	11·4
Natron	22·9	20·5	16·9	27·3	23·8	14·5	25·6	14·9
Kali	28·0	30·3	31·5	17·5	15·4	37·0	25·0	21·8
Kalk	2·0	3·2	3·3	9·3	15·0	1·3	1·95	15·2
Magnesia . . .	3·1	3·8	4·5	1·0	Spur	3·3	3·4	3·9
Kohlens., Schwefels., Verlust u. s. w.	Spur „	Spur „	Spur 0·6	2·1	3·5	0·5	Spur 0·57	Spur „
	101·9	101·5	102·0	101·3	101·4	101·0	101·02	102·6
Sauerstoff ab . .	1·9	1·5	2·0	1·3	1·4	1·0	1·02	2·6
	100	100	100	100	100	100	100	100
Zur Sättig. der Basen erforderl. Schwefelsäure	62·2	64·2	62·3	65·4	65·2	58·8	64·1	67·3

In den Fleisch- und Hühnereiaschen ist demnach der Phosphorsäuregehalt und die zur Sättigung der Basen erforderliche Schwefelsäuremenge nahezu constant.

E. Salkowski (3) erhielt bei Versuchen über das *Verhalten schwefelhaltiger Substanzen im Thierkörper* folgende Resultate : 1) Aethylschwefelsäure und Amylschwefelsäure passiren den Körper ohne Veränderung, sie vermehren die Schwefelsäure des Harns nicht. 2) Aethylsulfosäure ($C_2H_5 . SO_3H$) erscheint zum gröſsten Theile unverändert im Harn, sie vermehrt dessen Schwefelsäure nur unbedeutend. 3) Isäthionsäure zersetzt sich und vermehrt die Schwefelsäure des Harnes ansehnlich, namentlich bei Pflanzenfressern, weniger bei Fleischfressern. 4) Das

(1) Compt. rend. 82, 485. — (2) Jahresber. f. 1875, 819. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 140.

Verhalten des Taurins ist schon früher (1) besprochen worden. 5) Uramidoisäthionsäure wird, Kaninchen in den Magen gebracht, unverändert ausgeschieden. 6) Die Disulfätholsäure erscheint unverändert im Harn, höchstens eine sehr kleine Menge Schwefelsäure liefernd. Alle diese Säuren äufsern keine toxische Wirkung. Die schwefelhaltigen Substanzen mit 1 Atom Schwefel im Molekül sind ungiftig, wenn der Schwefel mit einer oder beiden Affinitäten an Sauerstoff gebunden ist.

C. Voit (2) theilt Versuche von L. Feder mit über die *Ausscheidung des Salmiaks im Harn.* Einem Hunde wurde Salmiak mit der Nahrung einverleibt; die Bestimmung des Ammoniaks und des Chlors im Harne lehrte, dafs der Salmiak fast vollständig und unverändert im Harne ausgeschieden wurde, gleichzeitig war aber auch eine bedeutende Zunahme in der Harnstoffausscheidung beobachtet worden. Die vermehrte Harnstoffausscheidung ist höchst wahrscheinlich auf Rechnung einer durch die Salmiakzufuhr bedingten Steigerung der Eiweifszersetzung zu rechnen; es dürfte demnach Salmiak ähnlich wirken, wie Kochsalz, von dem es bekannt ist, dafs es, in gröfseren Gaben dem Organismus zugeführt, die Harnstoffausscheidung erhöht. Die Resultate von Feder stimmen demnach mit den Angaben von C. Neubauer (3).

E. Drechsel (4) erhielt durch *Oxydation des Glycocolls* mit übermangans. Ammon bei Gegenwart von Ammoniak als Oxydationsproducte Kohlensäure, Oxalsäure, Carbaminsäure, Oxaminsäure und Wasser, Harnstoff wurde dabei nicht gebildet. Auch durch Oxydation von Ameisensäure bei Gegenwart von Ammoniak, ferner durch Oxydation von *Tyrosin*, *Leucin* und *Albumin* wurde Carbaminsäure gebildet; daraus zieht Drechsel den Schlufs, dafs Carbaminsäure überall da sich bildet, wo stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen in alkalischer Lösung verbrannt werden, oder wo überhaupt Kohlensäure und Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1878, 759. — (2) N. Rep. Pharm. **25**, 727; Ber. d. bayer. Acad. 1876, zweites Heft. — (3) Jahresber. f. 1855, 740. — (4) J. pr. Chem. [2] **12**, 417.

im Entstehungszustande zusammentreffen. Diese Bedingungen sind im thierischen Organismus gegeben und Drechsel hat bei der Untersuchung des *Blutserums* vom Hunde *Carbaminsäure* nachgewiesen. Die im Blute als Salz vorhandene Carbaminsäure könnte zur *Bildung von Harnstoff* Veranlassung geben, indem das carbamins. Natrium etwa durch ein Ferment im Sinne der folgenden Gleichung zerlegt würde :



$$2 (CO_2NaNH_2) = CON_2H_4 + CO_3Na_2.$$

Unter dieser Annahme würde sich für die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper folgender Weg ergeben : Zersetzung der albuminoïden Körper in Leucin, Tyrosin, Glycocoll, Ammoniak u. s. w. Diese liefern bei der Oxydation Carbaminsäure, welche sich mit dem vorhandenen Natron verbindet; das carbamins. Salz zerfällt dann unter dem Einflusse irgend eines Fermentes in Harnstoff und kohlens. Salz.

F. Hofmeister (1) hält die von Drechsel zum Nachweise der *Carbaminsäure* angewendete Methode für nicht genug beweisend und hält demnach die Entstehung von Carbaminsäure durch Oxydation von Amidosäuren, sowie die Anwesenheit der Carbaminsäure im Blute nicht als erwiesen.

E. Salkowski (2) hat Hunde mit Harnsäure gefüttert und darauf constant die Ausscheidung von *Allantoïn* im Harne derselben beobachtet.

Nach F. Putzeys und A. Swaen (3) haben *Guanidinsulfat*lösungen (0·5 bis 5 cg) in einen der Lymphensäcke von Rana temporaria eingespritzt und Folgendes beobachtet. Auf das Rückenmark wird eine hemmende Wirkung ausgeübt, die allmählich in vollständige Lähmung übergeht. Die motorischen Nerven werden anfänglich erregt, was sich durch Zuckungen, die sich bis zur heftigen Contraction der betreffenden Muskeln steigern, kundgiebt. Hierauf wird die Reizbarkeit der motorischen Nerven und der Muskelfasern beträchtlich vermindert. Die Pu-

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 173. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 719. — (3) Instit. 1876, Nr. 190, 285.

pillen erweitern sich; die Herzschläge sind anfangs beschleunigt, später verlangsamt.

R. Buchheim (1) denkt sich, dafs ein Theil der in den Organismus eingeführten neutralen Salze von den *Eiweifskörpern des Blutes* gespalten wird und dafs sich Verbindungen des Eiweifses einerseits mit dem Metall, anderseits mit dem sauren Theile des Salzes bilden; diese Verbindungen können dann in den Nieren zerlegt werden und je nachdem in dem Blute gerade Säurealbumin oder Metallalbumin im Ueberschusse vorhanden ist, wird der Harn dann sauer oder alkalisch reagiren.

Cl. Bernard (2) hat eine Reihe von Aufsätzen veröffentlicht über den *Zuckergehalt des Blutes* und über die glycogene *Function der Leber*. Nach einer historischen Darlegung des Standes der Frage beschreibt Er die Methode zum Nachweis des Zuckers im Blute und stellt folgende Sätze auf : Der Zucker des Blutes wird nach der Entfernung des letzteren aus dem Körper rasch zersetzt. Nach dem Tode verschwindet der Zucker rasch im Blute auch innerhalb der Gefäfse; ferner : Der Zuckergehalt ist unabhängig von der Nahrung, er findet sich sowohl bei den Carnivoren, als bei den Herbivoren. Beim Durchgange durch das arterielle System enthält das Blut nahezu die gleiche Zuckermenge; in dem venösen Systeme ist der Zuckergehalt des Blutes variabel, er ist immer geringer als im arteriellen Systeme. Das Blut der Lebervenen enthält mehr Zucker, als das arterielle Blut und das der Vena portae; das Blut der Vena cava inferior wird rasch zuckerreicher vor dem Eintritte ins Herz in der Höhe der Einmündung der Lebervenen.

Quinquaud (3) bespricht die *hydratisirende Function* der Leber, nach welcher Eiweifskörper und Leim in diesem Organ in dieselben Producte gespalten werden, wie beim Kochen mit Barytwasser. Ueberläfst man eine Leber, die, um die Fäulnifs abzuhalten, mit ein paar Tropfen Blausäure versetzt worden ist,

(1) Pflüger's Arch. f. Physiolog. 12, 326. — (2) Compt. rend. 82, 114, 173, 777, 1351, 1405; 83, 369, 407; Ann. chim. phys. [5] 8, 367; 9, 207. — (3) Monit. scientif. [3] 6, 1254.

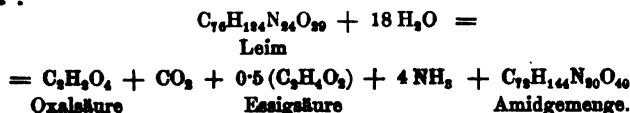
sich selbst längere Zeit, so kann die Abnahme der Eiweifskörper und die Zunahme ihrer Zerlegungsproducte leicht constatirt werden. Als Ursache dieser Zerlegung ist ein in den Zellen der Leber enthaltenes Ferment anzusehen.

Bourneville und Yvon (1) behandelten Epileptiker mit schwefels. Kupferammoniak; da kein Erfolg erzielt wurde, setzten Sie diese Therapie aus. Drei Monate später starb einer der Patienten und es wurden in seiner *Leber* 0·295 g *Kupfer* gefunden.

Ch. T. Kingzett (2) liefert eine kritische Besprechung der bisher vorgebrachten Ansichten über das Entstehen des *Diabetes mellitus* und geht namentlich auf die diefsbezügliche Arbeit von Pavy (3) näher ein.

V. Cornil (4) hat beobachtet, dafs eine *Dissociation des Methylanilinvioletts* eintritt, wenn Lösungen desselben mit thierischen Geweben zusammenkommen; einzelne Gewebselemente werden dann rothviolett, andere blauviolett gefärbt. In *amyloïd degenerirten* Organen werden die normalen Partieen violettblau, die degenerirten violettroth gefärbt.

P. Schützenberger und A. Bourgeois (5) haben *Hausenblase*, *Osseïn*, *Leim* und *Chondrin* nach der von Schützenberger (6) bei den Eiweifskörpern angewendeten Methode untersucht und gefunden, dafs auch hier Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure in dem Verhältnisse gebildet werden, dafs man annehmen kann, sie entstehen aus Harnstoff und Oxamid. Nach der Analyse des Gemenges der entstandenen Amidoverbindungen ist die Zersetzung für Hausenblase, Osseïn und Leim nahezu dieselbe, für Chondrin weicht sie etwas ab. Die Zersetzungsgleichung für die drei ersten Körper wird folgendermafsen formulirt:

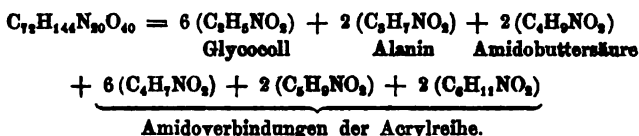


$$\underset{\text{Leim}}{C_{76}H_{124}N_{24}O_{29}} + 18\,H_2O =$$

$$= \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + CO_2 + \underset{\text{Essigsäure}}{0{\cdot}5\,(C_2H_4O_2)} + 4\,NH_3 + \underset{\text{Amidgemenge.}}{C_{72}H_{144}N_{20}O_{40}}$$

(1) Compt. rend. 8[illegible], 481; Am. Chemist 6, 347. — (2) Chem. News 33, 188; Monit. scientif. [3] 6, 880. — (3) Jahresber. f. 1875, 881. — (4) Compt. rend. 8[illegible], 1288. — (5) Compt. rend. 8[illegible], 262. — (6) Jahresber. f. 1875, 808.

Das Amidgemenge ist in folgender Weise zusammengesetzt :

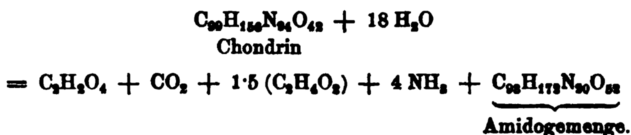


$$C_{72}H_{144}N_{20}O_{40} = 6\,(C_2H_5NO_2) + 2\,(C_3H_7NO_2) + 2\,(C_4H_9NO_2)$$

Glycocoll Alanin Amidobuttersäure

$$+ \underbrace{6\,(C_4H_7NO_2) + 2\,(C_5H_9NO_2) + 2\,(C_6H_{11}NO_2)}_{\text{Amidoverbindungen der Acrylreihe.}}$$

Die Zersetzungsgleichung für das Chondrin :



$$C_{99}H_{156}N_{24}O_{42} + 18\,H_2O$$

Chondrin

$$= C_2H_2O_4 + CO_2 + 1{\cdot}5\,(C_2H_4O_2) + 4\,NH_3 + \underbrace{C_{93}H_{172}N_{20}O_{52}}_{\text{Amidogemenge.}}$$

J. Löwe (1) theilt mit, daſs *Seide* sich in alkalischer Glycerinkupferlösung auflöst und daraus durch Salzsäure als weiſse Gallerte gefällt wird. Die Kupferlösung wird folgendermaſsen bereitet : 16 g reinen Kupfervitriols werden in 140 bis 160 g Wasser gelöst, hierauf 8 bis 10 g reines Glycerin von 1·24 spec. Gew. zugesetzt und nun so lange Natronlauge zugetropft, bis der Kupferniederschlag sich eben löst.

H. Struve (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Blut* fortgesetzt. Er fand das specifische Gewicht des Serums von *Pferdeblut* 1·0227, das der abgesetzten Blutkörperchenmasse aus dem defibrinirten Blute 1·0977. Das Serum lieferte beim Verdampfen im Vacuum 9·61 Proc., die Blutkörperchenmasse 34·35 Proc. trockenen Rückstand. Die eingetrocknete Blutkörperchenmasse löste sich in Wasser vollständig, die verdünnte Lösung gab das Sauerstoffhämoglobinspectrum, die concentrirtere Lösung zeigte das des Methämoglobins. In dem eingetrockneten Serum hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche Struve für kohlens. Kalk hält; diese Krystalle wurden nur in einem einzigen Falle beobachtet. Die trockene Serummasse zeigt das Hämatinspectrum, eine wässerige Lösung derselben gab das Spectrum des Oxyhämoglobins.

(1) Dingl. pol. J. 222, 274. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. 21, 61. — (3) Jahresber. f. 1874, 929.

H. Struve (1) hat durch Behandeln mit Aether aus fettem Ochsen- und Kalbfleisch, ferner aus der Leber vom Ochsen, Kalb, Huhn und Menschen einen neuen *Körper* extrahirt, der das *Absorptionsspectrum des Blutes* zeigt; durch Zusatz von Schwefelalkalien und Säuren wird jedoch das Spectrum dieses Körpers nicht so verändert, wie das des Blutes.

E. Mathieu und V. Urbain (2) erwidern auf die letzten Einwendungen, welche A. Gautier (3) gegen Ihre Ansichten über die *Gerinnung des Blutes* machte, daſs beim Eindampfen des nicht verdünnten Blutplasmas im Vacuum die Kohlensäure mit den Alkalisalzen verbunden bleibt und daſs, wenn durch einen genügenden Wasserzusatz zum trockenem Blutplasma diese Verbindung zersetzt wird, die frei werdende Kohlensäure die Ausscheidung des Fibrins bedingt. Daſs Blutplasma, welches mit 5 Proc. Kochsalz versetzt wurde, bei 8° durch einen Strom von Kohlensäure nicht zum Gerinnen gebracht wird, ist dadurch zu erklären, daſs die niedere Temperatur und die Gegenwart des Kochsalzes in dieser Menge der Gerinnung überhaupt entgegen wirken. Gegenüber den Einwendungen von Glénard (4) bemerken Mathieu und Urbain (5), daſs Temperatur und Zeit bei den von Ihm angestellten Versuchen eine groſse Rolle spielen, daſs z. B. Blut, welches in einem Gefäſse abgesperrt war, bei 20° schon nach $^1/_4$ Stunde coagulirte, während Blut unter sonst gleichen Bedingungen bei 10° noch flüssig blieb.

A. Gautier (6) führt gegen die Ansichten von Mathieu und Urbain das *Verhalten des doppelt-kohlens. Natriums* ins Feld. Er zeigt, daſs sich dasselbe bei 100° im trockenen Luftstrome rasch zersetzt, daſs diese Zersetzung ferner erfolgt, wenn eine wässerige Lösung des doppelt-kohlens. Natriums im luftverdünnten Raume bei 26° verdampft wird. Es genügt demnach das Verdampfen des Blutplasmas im Vacuum zur Zersetzung der in demselben enthaltenen Dicarbonate.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 623. — (2) Compt. rend. **82**, 422; Bull. soc. chim. [2] **25**, 338. — (3) Jahresber. f. 1875, 869. — (4) Jahresber. f. 1875, 870. — (5) Compt. rend. **82**, 515. — (6) Compt. rend. **83**, 277.

V. Urbain (1) erwidert darauf, dafs Er die Zerlegung der Dicarbonate für einen Dissociationsprocefs hält, dafs die vollständige Zerlegung allerdings erfolgt, wenn durch Luft oder Wasserdampf die Kohlensäure fortwährend entfernt wird; wenn aber Eiweifs, Gummi, Zucker oder ähnliche Substanzen das Bicarbonat einhüllen, wie das beim Blutplasma der Fall ist, so kann man auf 100° erhitzen, ohne dafs Zerlegung des Bicarbonates erfolgt.

P. Picard (2) benutzt zur Bestimmung des *Harnstoffes im Blute* folgendes Verfahren : 50 g Blut und 50 g krystallisirtes Glaubersalz werden auf 100° erwärmt, dann mit destillirtem Wasser zum ursprünglichen Gewichte ergänzt, die Masse wird geprefst, die erhaltene Flüssigkeit filtrirt, von dieser werden dann 50 g unter entsprechenden Vorsichtsmafsregeln mit Salzsäure und brauner Salpetersäure zerlegt, die entstandene Kohlensäure in Barytwasser geleitet und aus dem entstandenen kohlens. Baryt wird die Kohlensäure frei gemacht und gemessen. In dem arteriellen Blute verschiedener Hunde fand Picard 1·39 bis 1·496 Prom. Harnstoff. Wird arterielles und venöses Blut einem Hunde zugleich genommen und sofort untersucht, so ergiebt sich, wenn man die Zersetzungsproducte auf Harnstoff rechnet, dafs das arterielle Blut davon mehr enthält, als das venöse; läfst man das arterielle Blut vor der Untersuchung längere Zeit stehen, so zeigt es dann mit dem venösen gleichen Harnstoffgehalt. Picard nimmt an, dafs in dem arteriellen Blute zwei Substanzen existiren, die durch das Millon'sche Reagens zerlegt werden, die eine davon zersetzt sich in den Capillaren, die andere findet sich in dem venösen Blute noch vor und ist wohl der Harnstoff.

J. L. W. Thudichum und C. T. Kingzett (3) fanden bei der Analyse des *Hämins*, das Sie nach einem modificirten Verfahren von Wittich dargestellt hatten, im Mittel 7·651 Proc. Eisen, 3·022 Proc. Chlor, 0·608 Proc. Phosphor; demnach würde

(1) Compt. rend. **82**, 543. — (2) Compt. rend. **82**, 991, 1179. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 255.

das Hämin aus Hämatin, salzs. Hämatin und einer krystallisirbaren phosphorhaltigen Substanz bestehen. Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas in der Wärme nahm das Hämin 3·3 Proc. von demselben auf. In viel Salpetersäure löste sich das Hämin zu einer rothbraunen Flüssigkeit ohne Gasentwicklung, Wasser fällte aus der Lösung rothe Flocken, die fast farblose Flüssigkeit enthielt dann etwas Eisen gelöst. Durch Behandeln des Hämins mit Eisessig und Citronensäure, mit Eisessig und Benzol gelang es nicht, das Eisen zu entfernen, das Hämin blieb unverändert, weshalb Thudichum und Kingzett die Angaben von Paquelin und Jolly (1) als widerlegt ansehen. Aus der Flüssigkeit, die beim Behandeln des Hämins mit Essigsäure und Benzin resultirte, wurde eine phosphorhaltige Substanz abgeschieden, welche mit Cadmiumchlorid eine Verbindung lieferte, die bei der Analyse Zahlen gab, aus denen der Schlufs gezogen wird, dafs diese *phosphorhaltige Substanz* identisch ist mit dem aus dem Gehirn erhaltenen *Myelin*.

E. Tisserand (2) hat folgende Thatsachen für die *Milch* festgesetzt, wenn man dieselbe im frischen Zustande verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 36° aussetzt und während 24 bis 36 Stunden auf der anfänglichen Temperatur erhält. 1) Die Absonderung des Rahmes erfolgt um so rascher, je näher die Temperatur gegen 0° liegt. 2) Das Volumen des abgeschiedenen Rahmes ist um so gröfser, je niederer die Temperatur war. 3) Die Ausbeute an Butter ist für niedere Temperaturen gröfser. 4) Die abgerahmte Milch, Butter und der Käse sind in dem letzten Falle von besserer Qualität.

E. Reichardt (3) macht auf die grofsen Schwankungen in der quantitativen Zusammensetzung verschiedener unverfälschter *Milch*sorten aufmerksam. Er fand bei der Untersuchung von fünf unverfälschten Sorten mit der Milchwage folgende Gradeangaben :

(1) Jahresber. f. 1874, 930. — (2) Ann. chim. phys. [5] **7**, 554; Compt. rend. **82**, 266. — (3) Arch. Pharm. [3] **9**, 440.

I	II	III	IV	V
17·5	17·5	18·25	19·0	18·5

Sorte I und IV ergaben bei der Analyse :

	I	IV	Differenz
Butterfett	3·41	4·02	0·61
Käsestoff	2·37	3·92	1·55
Milchzucker	6·13	6·60	0·47.
Wasser	88·09	85·46	

F. Soxhlet (1) ist der Ansicht, daſs die Annahme einer Membran, welche die *Fettkügelchen der Milch* umkleidet, unseren physikalischen und chemischen Kenntnissen nicht entspricht; Er vertritt die Meinung, daſs die Fettkügelchen in der Milch flüssig sind und daſs bei dem Proceſs des Butterschlagens dieselben starr werden und sich vereinigen; dieses Starrwerden kann auch durch Abkühlen unter 0° erzielt werden. In der nach dem Gefrieren wieder aufgethauten Milch sind die Fettkügelchen starr und lassen sich durch zwei Minuten langes Butterschlagen schon vereinigen.

N. Gerber (2) beschreibt einen Apparat zur Analyse der *Milch.* In condensirter Milch fand Er nach Seinem Verfahren :

Wasser	Caseïn und Albumin	Fett	Zucker und Milchzucker	Salze	
35·66	16·35	14·68	30·18	3·12	Proc.

G. Lachenal (3) hat vergleichende Analysen von *Frauenmilch* und *Kuhmilch* angestellt, um zu ermitteln, ob durch Ausfällen alles Eiweiſs gewonnen werden könne; Er erhielt im Mittel für Kuhmilch durch Ausfällen 3·1 Proc., durch die Stickstoffbestimmung nach Dumas 3·14 Proc. Eiweiſs, für die Frauenmilch durch Ausfällen 1·41 Proc., durch die Stickstoffbestimmung 2·53 Proc. Eiweiſs. Für die Kuhmilch sind demnach beide Methoden der Eiweiſsbestimmung anwendbar, aus der Kuhmilch werden die Eiweiſskörper vollständig gefällt, für die Frauenmilch trifft dieſs nicht zu. Die Kuhmilch ist reicher an Eiweiſs-

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 415; Landw. Versuchsstat. 19, 118. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 656; Dingl. pol. J. 221, 276. — (3) N. Arch. ph. nat. 55, 187.

körpern, als die Frauenmilch. Während die Kuhmilch nach der Coagulation der Eiweifskörper weder Caseïn noch Albumin im Serum zurückläfst, enthält das Serum der Frauenmilch nach Coagulation der Eiweifskörper noch nahezu die Hälfte derselben.

H. A. Mott (1) hat Analysen der *Milch* von *Weibern* der *afrikanischen Race* untersucht und gefunden, dafs dieselbe reicher an festen Bestandtheilen ist, als die Milch von Weibern der kaukasischen Race.

J. Duval (2) fand in der frischen *Stutenmilch* eine Säure, welche darin wahrscheinlich an Ammoniak gebunden ist; dieselbe krystallisirt in Nadeln und unterscheidet sich von der Hippursäure; Duval nennt sie *Equinsäure*.

S. Gibbons (3) beschreibt einen Fall von *Milchverfälschung*, in welchem als Verfälschungsmittel Gehirn angewendet worden war.

E. Baumann (4) fand, dafs *im Harne der Säugethiere* neben den schwefels. Salzen Salze von Säuren vorkommen, die beim Erwärmen mit stärkeren Mineralsäuren gespalten werden in Schwefelsäure und andere Körper; Er nennt diese Säuren *gepaarte Schwefelsäuren*. Diese werden durch Essigsäure nicht zerlegt; wenn daher der mit Essigsäure stark angesäuerte Harn mit Chlorbaryum ausgefällt wird, so erhält man im Niederschlag die Schwefelsäure der Sulfate, und wenn das Filtrat vom schwefels. Baryt nun unter Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum erhitzt wird, so scheidet sich die in den gepaarten Schwefelsäuren enthaltene Schwefelsäure als schwefels. Baryt ab. Bei verschiedenen Thieren ist die Menge der gepaarten Schwefelsäuren im Harne verschieden grofs, Pflanzennahrung scheint eine reichlichere Ausscheidung derselben zu bedingen. Baumann fand als im Harn normal vorkommend : *Phenol-Brenzcatechin-Indigo bildende Substanz* und aufserdem namentlich im Pferdeharn noch andere, bisher nicht näher untersuchte Substanzen, welche bei

(1) Am. Chemist 6, 364. — (2) Compt. rend. 82, 419. — (3) Chem. News 33, 184. — (4) Pflüger's Arch. f. Physiolog. 12, 69; 13, 285; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 54.

der Zerlegung mit Salzsäure neben Schwefelsäure noch andere, wie es scheint, aromatische Spaltungsproducte liefern. Die Phenol bildende Substanz wurde bei näherer Untersuchung als *phenylschwefels. Kalium* erkannt. Phenol, das in den Organismus eingeführt wird, scheidet sich als Phenylschwefelsäure im Harne aus; durch Versuche wurde erwiesen, daſs im Körper vorhandenes schwefels. Salz nach gröſseren Gaben von Phenol als phenylschwefels. Salz im Harne erscheint. Bezüglich der Bildung der Phenylschwefelsäure im Organismus wurde Folgendes ermittelt: Kurze Zeit nach der Phenolvergiftung enthielt das Blut viel freies Phenol, wenig phenolbildende Substanz, später enthielt es wenig freies Phenol und mehr phenolbildende Substanz; in der Leber hatten sich vorübergehend bedeutende Mengen der letzteren angehäuft. Es wurde beobachtet, daſs in Blut und Leber neben phenylschwefels. Salz noch eine andere, bis jetzt nicht näher bekannte Phenol bildende Substanz sich vorfindet, die bei der Zerlegung mit Salzsäure Phenol liefert, neben diesem aber nicht jene Menge Schwefelsäure, welche phenylschwefels. Kalium erfordern würde. Das in den Körper gelangte Phenol geht bald in eine Verbindung über, welche, selbst wenn geringe Phenolmengen gegeben sind, mehr oder weniger in Phenylschwefelsäure verwandelt wird; bei gröſseren Phenolmengen wird auch ein reichlicher Theil der ersteren Phenolverbindung neben Phenylschwefelsäure im Harne abgeschieden. Weitere Versuche ergaben, daſs Phenylschwefelsäure nicht giftig ist und daſs schwefels. Natron oder ein anderes lösliches Sulfat als directes chemisches Gegengift bei Phenolvergiftung wirkt. Wird *Brenzcatechin* in den Organismus eingeführt, so verhält es sich analog dem Phenol, indem es als eine mit Schwefelsäure gepaarte Verbindung ausgeschieden wird. Untersuchungen über das *Indican des Harnes* ergaben, daſs dasselbe kein Glucosid ist, sondern eine gepaarte Schwefelsäureverbindung, die noch näher zu studiren ist. *Gewöhnliches Terpentinöl* in den Organismus gebracht gab Veranlassung zur Bildung einer gepaarten Schwefelsäure.

E. Baumann und E. Herter (1) haben durch Versuche ermittelt, daſs käufliches *Kresol*, sowie Kresol, das aus Pferdeharn dargestellt wurde, ferner *Thymol* und *Resorcin*, dem thierischen Organismus einverleibt, zur Bildung *gepaarter Schwefelsäuren* Veranlassung geben, welche durch den Harn ausgeschieden werden, dagegen verursachen Salicylsäure, Tannin und Gallussäure nicht die Bildung gepaarter Schwefelsäuren, Salicylamid dagegen, sowie Gaultheriaöl liefern wieder gepaarte Schwefelsäuren.

R. von den Velden und E. Baumann (2) haben constatirt, daſs *reines Terpentinöl*, sowie andere der Klasse der *Terpene* zugehörige ätherische Oele im Organismus keine gepaarte Schwefelsäure bilden; es wurde sogar nach Einführung von Terpentinöl zumeist eine Verminderung in der Ausscheidung gepaarter Schwefelsäuren beobachtet. Dicker Terpentin, sowie altes verharztes Terpentinöl bewirkten keine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren im Harne. Dagegen bewirken ätherische Oele, welche sauerstoffhaltig sind und phenolartige Substanzen enthalten, die Bildung gepaarter Schwefelsäuren, solche Substanzen dürften bisweilen in dem gewöhnlichen käuflichen Terpentinöl enthalten sein; das Oel, welches bei Baumann's Versuchen eine Vermehrung der gepaarten Schwefelsäuren bewirkte, dürfte solche Substanzen enthalten haben.

E. Salkowski (3) stellte Versuche an über die *Ausscheidung des Indicans im Harne*. Ein Hund, der am 2. bis 5. Hungertage 4 bis 5 mg Indigo ausschied, wurde darauf mit Gelatine gefüttert; die Indigoausscheidung sank auf 3 mg pro Tag; bei der Fütterung mit Blutfibrin wurden 16 bis 17 mg Indigo ausgeschieden und bei darauffolgender Fleischfütterung wurde die Indigoausscheidung noch gröſser. Salkowski hebt hervor, daſs das Eiweiſs im lebenden Körper ganz in derselben Richtung zerfällt, wie bei der Fäulniſs.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1747. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1746. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 138.

M. Nencki (1) spricht sich gegen die Ansicht von Salkowski aus, dafs die Eiweifszersetzung im thierischen Organismus und bei der Fäulnifs identisch seien, indem Er vor allem darauf hinweist, dafs nach Hüfner's Versuchen bei der Zersetzung des Eiweifses durch reine, ungeformte Fermente kein Indol entsteht, während bei der Fäulnifs der Eiweifskörper Indol auftritt. Darauf erwidert E. Salkowski (2), dafs Er die Frage, ob im Körper die Eiweifszersetzung ausschliefslich durch ungeformte Fermente bewirkt werde, unberührt gelassen habe, dafs Er übrigens der Ansicht Nencki's nicht beipflichten könne, es entstehe bei der Zersetzung der Eiweifskörper bei Abwesenheit geformter Fermente kein Indol.

E. Salkowski (3) hat beobachtet, dafs unter pathologischen Verhältnissen sich im Harne des Menschen *phenolbildende Substanz* in erheblicher Menge findet und dafs der hohe Phenolgehalt stets mit hohem *Indican*gehalt zusammenfällt. Ob es sich hier um Phenylschwefelsäure handelt, ist nicht gewifs, allerdings zeigt sich nach der Behandlung des Harnes mit Salzsäure dessen Schwefelsäure bedeutend vermehrt. Auch nach Einspritzungen von Indol steigt der Gehalt des Harnes an Phenol parallel dem Indicangehalte.

J. Munk (4) beobachtete, dafs bei der Destillation von Menschen- oder Hundeharn mit Salzsäure oder Schwefelsäure im Destillate Schwefelwasserstoff und Blausäure nachzuweisen sind. Dieselben Producte liefert bei der Destillation mit Mineralsäuren der Alkohol- und Aetherextract, sowie die Blei-, Baryum- und Silberfällung des Harnes. Diese Reactionen hält Munk als nur für Schwefelcyanverbindungen charakteristisch; durch eine quantitative Bestimmung in der Form von Schwefelcyansilber fand Er, dafs der *Harn* durchschnittlich in 100 cbcm 0·008 g *Sulfocyansäure* enthalte.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 299. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 408. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1595. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1799.

W. F. Löbisch (1) hat die Ergebnisse der chemischen Untersuchung eines Falles von *Cystinurie* mitgetheilt. Es wurde während 14 Tagen von dem betreffenden Individuum die je 24-stündige Harnmenge auf Harnstoff, Harnsäure, Cystin und Schwefelsäure untersucht; als Mittelzahlen ergaben sich für Harnstoff 33·28 g, für Harnsäure 0·5445, für Cystin 0·393 g. Es fand demnach keine Verminderung in der Ausscheidung von Harnstoff und Harnsäure statt. Löbisch ist der Ansicht, daſs die in früher beobachteten Fällen von Cystinurie angegebene Abnahme dieser Stoffe auf Störungen zurückzuführen ist, denen der Organismus neben der Cystinurie unterworfen war.

W. Markownikoff (2) hat im *Harne von Diabetikern Aceton und Aethylalkohol* nachgewiesen und ist der Ansicht, daſs diese beiden Körper durch eine besondere Gährung der Glucose im Organismus entstehen, welche durch ein eigenthümliches *Acetonferment* eingeleitet wird.

H. Haas (3) hat beobachtet, daſs der *normale Menschenharn linksdrehend* ist; die *linksdrehende Substanz* wurde noch nicht isolirt; sie ist nicht flüchtig, in Alkohol löst sie sich auf, durch Bleiessig wird sie nicht gefällt.

D. Pecile (4) fand in dem *Harne* eines Schweines, welches nur mit Kleie gefüttert wurde und gichtleidend zu sein schien, eine geringe Menge von *Guanin*.

A. Pöhl (5) fand in dem Harne eines Epileptikers, der groſse Dosen von Bromkalium genommen hatte, *Cholesterin*.

Parrot und A. Robin (6) machen folgende Angaben über den normalen *Urin Neugeborener*. Ein Neugeborener scheidet pro kg Körpergewicht viermal so viel Harn aus, als ein Erwachsener, der Harn setzt bisweilen etwas Harnsäure, harns. Natron und oxals. Kalk ab, er reagirt neutral, enthält im Mittel auf 1 Liter 3·03 g Harnstoff. Alter, Gewicht und Temperatur des

(1) Ann. Chem. **182**, 231; Wien. med. Jahrb. 1877, 21. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1441, 1603; Ann. Chem. **182**, 362. — (3) Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1876, 149. — (4) Ann. Chem. **183**, 141. — (5) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 737. — (6) Compt. rend. **82**, 104.

den Vortheil, das Abwägen eines trockenen und gleichförmigen Pulvers zu gestatten, aufserdem aber die Oxydation zu einer glatteren zu machen, indem die beiden Hauptverunreinigungen Paraffin und Phenanthren beseitigt werden.

J. Wagner (1) berichtet über eine Reaction, nach welcher sich *Alizarinroth* von *Extractroth* unterscheiden läfst. Die Möglichkeit derselben beruht auf der Verunreinigung des letzteren mit Purpurin. Dieses wird nämlich durch alkalische Ferricyankaliumlösung entfärbt, während Alizarin sich dadurch nicht verändert.

G. C. Wittstein (2) beschreibt verschiedene Arten der Kaffeeverfälschung und deren Erkennung. Weniger häufig wird die ganze Kaffeebohne durch anderes Material ersetzt, als geringeren Qualitäten ein besseres Aussehen zu geben gesucht. Letzteres geschieht durch Rollen der Bohnen mit Schrot oder Bleikörnern. Diese Verfälschung erkennt man schon mit Hülfe einer guten Linse, oder durch das Ausfällen von Schwefelblei aus einem mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Auszug. Als Verfälschungsmittel dient ferner ein grünes Pulver, welches aus 15 Theilen Berlinerblau, 35 Theilen Bleichromat, 35 Theilen eines Gemisches von Thon und Gyps und 15 Theilen Wasser besteht. Das Berlinerblau ist häufig durch Indigo ersetzt. Schon das Mikroskop genügt zur Erkennung dieser Verfälschung. Einen genaueren Anhalt bieten chemische Reactionen. Starken Verfälschungen ist gebrannter und namentlich gemahlener Kaffee ausgesetzt. Sie bestehen vorzugsweise aus gebrannten Cichorien, gebrannten Feigen und dem gemahlenen Pulver vorher gerösteter Rübensorten, ja selbst aus Morasttorf. Zur Erkennung der Cichorie dient nicht immer der bittere Geschmack, welchen derselbe dem Kaffee ertheilt und auch nicht das spec. G. Eben so wenig brauchbar ist die von J. Horsley beschriebene Methode. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren. 30 Tropfen einer Kaffeeabkochung (1 Kaffee : 12 Wasser) werden nach

(1) Dingl. pol. J. 220, 444. — (2) Chem. News 32, 194.

gelb. Maly schlägt vor, auf Grund der Zusammensetzung des Tribrombilirubins und der Bildung des Hydrobilirubins aus dem Bilirubin, die jetzt gebräuchliche Formel des letzteren $C_{16}H_{18}N_2O_3$ zu verdoppeln. J. L. W. Thudichum (1) polemisirt gegen den Inhalt dieser Arbeit von Maly und bestreitet vor allem die Originalität derselben, indem Er auf Seine (2) Untersuchungen über die Bromsubstitutionsproducte des Bilirubins und auf briefliche Mittheilungen hinweist, die an Maly gerichtet waren.

J. L. W. Thudichum (3) erhielt durch Einwirkung von Bromdampf auf *Biliverdin Brombiliverdin* als ein schwarzes Pulver, welches in Aether unlöslich, in Alkohol nur wenig, in Natronlauge leicht löslich ist; aus der Lösung in dem letzteren Medium wird es durch Essigsäure gefällt, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8BrNO_3$. Thudichum hebt hervor, dafs diefs ein neuer Beweis für die Richtigkeit Seiner (4) Annahme sei, dafs das *Bilirubin* sich nach folgender Gleichung in *Biliverdin* verwandle :



$$C_9H_9NO_3 + O_2 = C_8H_9NO_3 + CO_2.$$

Durch Reduction einer alkalischen Lösung des Biliverdins mit Natriumamalgam wurde *Hydrobiliverdin* bereitet, dessen alkoholische Lösung ein anderes Absorptionsspectrum zeigte, als das *Hydrobilirubin*.

A. Simony (5) hat das von Brücke beschriebene *Bilifuscin* dargestellt und untersucht. Mit Chloroform erschöpfte Leichengalle wurde mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure angesäuert; der sich ausscheidende Schleim, welcher die Hauptmenge des Farbstoffs mit sich niederrifs, wurde mit angesäuertem Wasser gewaschen und sodann mit Alkohol extrahirt. Der nach Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, um Gallensäuren zu entfernen, dann in wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Das so bereitete *Bilifuscin*

(1) Ann. Chem. **181**, 242; Chem. News **33**, 154, 163; Am. Chemist **6**, 372. — (2) Jahresber. f. 1875, 862. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 27; Monit. scientif. [3] **6**, 1282. — (4) Jahresber. f. 1868, 826. — (5) Wien. Acad. Ber. (3. Abth.) **73**, 181.

giebt die Gmelin'sche Reaction nicht; es ist in Alkohol, Eisessig, Alkalien leicht mit brauner, in's olivengrüne ziehender Farbe löslich, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser, Aether, verdünnten Säuren. Die alkoholische Lösung zeigt eine gleichmäfsige Verdunkelung des violetten und indigoblauen Theiles des Spectrums. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird ein Destillat erhalten, das einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färbt und mit rauchender Salpetersäure einen ziegelrothen Niederschlag giebt. Ammoniakalische Silberlösung wird durch Bilifuscin nich reducirt. Bilifuscin in Eisessig gelöst und mit Bleisuperoxyd gekocht liefert einen gelben, in Chloroform löslichen Körper. Wird Bilifuscin mit Barytwasser gekocht, die Flüssigkeit eingedampft, dann mit Essigsäure und Salzsäure extrahirt, endlich diese Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt, so erhält man einen Farbstoff, der im Spectrum einen Absorptionsstreifen zwischen E und F zeigt und vom Urobilin verschieden ist.

R. Hodgkinson und H. C. Sorby (1) erhielten beim Behandeln von dunklen *Haaren* und *Vogelfedern* nach einander mit alkoholischem Ammoniak und mit verdünnter Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand, welcher nach der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_8$ zusammengesetzt war. Verdünnte Säuren und alkalische Laugen verändern dieses *schwarze Pigment* nicht, Salpetersäure oxydirt es, Brom wirkt auf dasselbe ein unter Bildung mehrerer Verbindungen, deren eine in Wasser löslich ist und ein charakteristisches Absorptionsspectrum giebt.

F. P. Floyd (2) hat Untersuchungen über den *schwarzen Farbstoff der Negerhaut* angestellt. Er fand, dafs die Negerhaut doppelt so viel Asche liefert, als die Haut der Weifsen und dafs die Asche der ersteren nahezu doppelt so viel Eisen enthält, als die der letzteren; daraus schliefst Er, dafs der schwarze

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 432; Dingl. pol. J. 222, 592. — (2) Chem. News 34, 179.

Farbstoff eisenreich sein müsse und dafs er von dem Blutfarbstoff abstammen könne.

J. Lang (1) erhielt durch Behandlung von Taurinlösungen mit den Oxyden oder Hydroxyden verschiedener Metalle *Taurinverbindungen* von folgender Zusammensetzung :



$C_2H_6NSO_3Ag$, $(C_2H_6NSO_3)_2Hg$, $(C_2H_6NSO_3)_2Pb$, $2[(C_2H_6NSO_3)_2Pb] + Pb(OH)_2$,
$(C_2H_6NSO_3)_2Cd$, $(C_2H_6NSO_3)_2Ca$, $C_2H_6NSO_3Na$.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocholsäure wurde *Chologlycolsäure* von der Zusammensetzung $C_{26}H_{42}O_7$ und aus dieser das *Natrium-, Baryum- und Silbersalz* dargestellt. Diese Salze zeigten folgende Zusammensetzung :



$C_{26}H_{41}O_7Na$, $(C_{26}H_{41}O_7)_2Ba + 3\,H_2O$, $C_{26}H_{41}O_7Ag$.

Durch Erhitzen von Cholalsäure mit Glycocoll auf 190 bis 200° entsteht ein indifferenter Körper, das *Glycodyslysin*, von der Zusammensetzung $C_{26}H_{39}NO_4$. Durch Erhitzen von Glycocholsäure auf 190 bis 200° entsteht gleichfalls Glycodyslysin.

G. Bizio (2) giebt an, dafs *Leimlösung* bei schwach alkalischer Reaction der Flüssigkeit sowohl Chlorquecksilber, als Quecksilberoxyd reducirt, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber.

W. Gilmour (3) scheidet aus dem *Spermacetöl* auf folgende Weise das *Cetin* ab : Er mischt 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure mit 4 Thl. des Oeles innig, läfst 20 Minuten stehen und verdünnt dann mit Wasser. Nach mehreren Stunden haben sich zwei Schichten gesondert, das *Cetin* schwimmt auf der Oberfläche und kann durch Filtration getrennt werden. Von 10 käuflichen Sorten des Oeles enthielten 8 Cetin, 2 enthielten keines.

F. Selmi (4) hat *faule Eingeweide, Muskelfleisch* und *Gehirn* aus exhumirten Leichen untersucht. Er fand weder in den Eingeweiden, noch im Muskelfleisch eine flüchtige phosphor-

(1) Bull. soc. chim. [2] 25, 180; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 858. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 255. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 7, 329. — (4) Gazz. chim. ital. 1876, 468.

haltige Verbindung; das faule Gehirn enthält keine der niederen Oxydationsstufen des Phosphors, aber eine *phosphorhaltige Verbindung* von noch nicht genau ermittelter Natur, die sich durch Destillation abscheiden läfst und die nach der Oxydation mit Molybdänsäure die Phosphorsäurereaction liefert. Faules Gehirn liefert bei der Destillation reichlich *Trimethylamin* und eine mit Salpetersäure beim Verdampfen sich roth färbende Substanz.

G. Hüfner (1) fand in dem *Gase*, welches sich in einem grofsen *Abscesse* bei einer Pyämisch-Erkrankten angesammelt hatte :

Kohlensäure und Schwefelwasserstoff	1·05	Proc.
Sauerstoff	14·50	„
Stickstoff	84·45	„

Bezüglich des Ursprunges dieses Gases sowie unter ähnlichen Bedingungen aufgefundener Gase, welche alle Stickstoff und Sauerstoff enthalten, ist Hüfner der Ansicht, dafs dieselben lediglich von einem irgendwie erfolgten Eindringen von atmosphärischer Luft mit nachfolgendem Oxydationsprocesse herrühren.

C. T. Kingzett (2) hat einen Aufsatz geschrieben über die Beziehungen der Chemie zur Physiologie und Pathologie mit besonderer Berücksichtigung des Gehirns; der Aufsatz enthält nichts wesentlich Neues.

W. E. Walitzky (3) hat einige Derivate des *Gehirncholesterins* untersucht. Es ist nicht gelungen, das Cholesterinchlorid ($C_{26}H_{43}Cl$) beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat in das Cholesterinacetat überzuführen; das Chlorid blieb entweder unverändert, oder lieferte unter Chlorverlust ein Harz. Ebenso verhielt sich das Chlorid gegen Alkalien, schwefligs. Natron, Kaliumcyanat, Cyankalium, Cyanquecksilber und Cyansilber. Das Chlorid lieferte, mit Natriumäthylat erhitzt, einen in Nadeln krystallisirenden, bei 80° schmelzenden Kohlenwasser-

(1) J. pr. Chem. [2] 13, 326. — (2) Chem. News 33, 79; Monit. scientif. [3] 6, 307; Am. Chemist 6, 424. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1310.

stoff von der Zusammensetzung $C_{26}H_{42}$. Das Chlorid lieferte beim Behandeln mit Ammoniak nicht das Amin, sondern ein Harz und die in Nadeln krystallisirende Verbindung $(C_{26}H_{43})_2HCl$. Jodkalium, Jodaluminium, siedendes Anilin veränderten das Chlorid nicht; Natriumamalgam reducirt es in kochendem Alkohol zu $C_{26}H_{44}$. Jodwasserstoffsäure verwandelt Cholesterin in ein durchsichtiges Harz, welches den unreinen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ repräsentirt. Natrium wirkt auf Cholesterin nicht so ein, daſs Wasserstoff entsteht. Die Eigenschaften des Cholesterins und seines Chlorids weisen auf eine Analogie mit den entsprechenden Derivaten der Terpene hin.

P. Latschinoff (1) theilt mit, es bilde sich bei der Oxydation des Cholesterins mit übermangans. Kali als Hauptproduct die Säure $C_{26}H_{42}O_7$, die nur mit Alkalimetallen lösliche Salze giebt.

Moriggia und Battistini (2) bestätigen die schon wiederholt angeführte Thatsache, daſs angesäuerte schleimfreie *Galle das Eiweifs, den Leim, die Peptone* und ähnliche Körper *fällt* und daſs der Niederschlag im Ueberschusse des Fällungsmittels sich leicht löst. Auch Alkaloïde und Glucoside verhalten sich gegen Galle ähnlich.

A. und G. De Negri (3) theilen mit, daſs der *Purpur* aus *Murex trecuculus* aus zwei Farbstoffen bestehe, deren einer *Indigo* ist. Der Saft von *Murex trecuculus* färbt sich an der Luft auch im Dunkeln, der von *Murex brandaris* nur am Lichte.

A. Moriggia und A. Battistini (4) haben Ihre (5) Untersuchungen über die nach dem gewöhnlichen Verfahren zur Abscheidung von giftigen Alkaloïden aus *Leichentheilen* erhaltene *giftige Substanz* fortgesetzt. Diese Substanz ist leicht zersetzlich, verträgt ein wiederholtes Reinigungsverfahren demnach nicht und findet sich auch in alten Leichentheilen nur mehr in geringer Menge. Die Wirkung des Leichengiftes auf Thiere

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1811. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 199. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 84. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 197. — (5) Jahresber. f. 1875, 885.

ist eine von der der meisten giftigen Pflanzenalkaloïde verschiedene und sie ist vom Verdauungskanal aus sehr viel schwächer, als bei subcutaner Einspritzung.

F. Selmi (1) hat aus *Leichen*, welche nach 1, 3, 6 und 10 Monaten ausgegraben wurden, mehrere stark alkalisch reagirende *Alkaloïde* abgeschieden, die mit jodhaltigem Jodwasserstoff krystallisirte Verbindungen geben. Von drei in Aether löslichen, nicht giftigen Alkaloïden wird eines durch Kohlensäure ausgeschieden, ein in Aether unlösliches, in Amlyalkohol lösliches Alkaloïd wirkt sehr giftig.

R. F. Tuson (2) fand in dem *Darmsteine eines Pferdes* :

Wasser	51·93	Proc.
Organische Substanzen	10·72	„
Ammoniummagnesiumphosphat	29·00	„
Sand	5·58	„
In Wasser lösliche Salze (Sulfate und Chloride des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums)	2·82	„

M. A. Commaille (3) untersuchte von einem an *Pancreatitis, Icterus* und *Diabetes leidenden* 28 jährigen Manne den *Harn* und nach dem Tode auch die Leber.

C. T. Kingzett (4) hat die *Einwirkung von Alkohol* verschiedener Concentration auf das *Gehirn* studirt. Es stellte sich heraus, daſs Alkohol nicht anders auf dasselbe einwirkt, als Wasser, so lange nicht ein bestimmter Procentgehalt desselben erreicht wird; über diesen hinaus aber fängt er an, verschiedene Gehirnbestandtheile, darunter auch Kephalin zu lösen und gleichzeitig wird das specifische Gewicht des Gehirns verändert. Auch Wasser löst verschiedene Gehirnbestandtheile auf, wie Cerebrin, Myelin, aber kein Kephalin und verringert das specifische Gewicht des Gehirns.

R. Christison (5) schreibt über die *Wirkung* der Blätter von *Erythroxylon coca* auf den thierischen Organismus. Auch

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 197. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 746. — (3) Monit. scientif. [3] 6, 375. — (4) Chem. News 34, 158; Monit. scientif. [3] 6, 1284. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 6, 883.

G. F. Dowdeswell (1) hat Versuche über denselben Gegenstand angestellt.

N. C. Dobson und W. A. Tilden (2) haben Versuche über den therapeutischen Werth der verschiedenen *Aloïne* angestellt.

V. Feltz und E. Ritter (3) haben durch Versuche an Menschen und Hunden constatirt, daſs das *Fuchsin* durch den Magen oder direct durch das Blut einverleibt auf den thierischen Organismus schädlich wirke; besonders wurden Erkrankungen der Nieren constatirt und bald nach der Einführung des Fuchsins zeigte sich Eiweiſs im Harn. Das zu den Versuchen angewendete Fuchsin war arsenfrei.

K. Heintz (4) hat Versuche über die *Wirkung des salzs. Narceïns* angestellt, indem Er verschiedenen Kranken Lösungen desselben subcutan injicirte; die Ergebnisse waren folgende. Das salzs. Narceïn wirkt annähernd in derselben Dosis, wie Morphium, wenn auch nicht immer mit derselben Sicherheit, die Sicherheit der Wirkung hängt wahrscheinlich von der Güte und Frische des Präparates, von der sorgfältigen Bereitung der Lösung und deren Erwärmung ab. Das Narceïn zeigt nur sehr selten die üblen Nachwirkungen, die dem Morphium eigen sind; das Narceïn hat vor dem Morphium den Vorzug der länger dauernden Nachwirkung. Der einzige Nachtheil des Narceïns ist seine geringe Löslichkeit und die dadurch bedingte umständliche Application.

M. Stumpf (5) theilt Seine Beobachtungen über die *Wirkung von Jaborandi* mit und giebt eine Zusammenstellung der Mittheilungen von anderen Autoren über diesen Gegenstand.

Th. Husemann (6) hat Studien angestellt über das Zustandekommen der *Vergiftung* im Thierkörper mit *Thevetin, Theveresin, Solanin* und *Solanidin.*

(1) Pharm. J. Trans. [3] 6, 946. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 7, 155; Rep. Br. Assoc. 1875, 2. Abth., 46. — (3) Compt. rend. 82, 1512; 83, 984. — (4) N. Rep. Pharm. 25, 669. — (5) N. Rep. Pharm. 25, 703. — (6) Arch. Pharm. [3] 9, 385.

Dujardin, Beaumetz und Audigé (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über die *physiologische Wirkung der Alkohole* auf den *Methyl-, Heptyl-, Octyl-* und *Cetylalkohol* ausgedehnt.

E. Scheffer (3) bereitet *Pankreatin* auf folgende Weise. Frisches, zerriebenes Ochsenpankreas wird mit durch Salzsäure schwach angesäuertem Wasser 24 Stunden macerirt, die saure Flüssigkeit abgehoben und durch reines Wasser ersetzt, nach 4 bis 6 Stunden wird auch dieses abgezogen und mit dem sauren Auszuge vermischt; die filtrirte Flüssigkeit wird mit frisch gefälltem kohlens. Kalk neutralisirt, abermals filtrirt und das Filtrat mit seinem gleichen Volumen Alkohol versetzt, wodurch das Pankreatin in weifsen Flocken gefällt wird, welche sich im Wasser fast vollständig lösen, Stärke in Zucker verwandeln und aus neutralen Fetten durch deren Zerlegung freie Fettsäuren abscheiden. Durch die Einwirkung von Pepsin, welches in saurem Wasser gelöst ist, wird das Pankreatin zerstört. Scheffer hat nach dem von R. V. Mattison (4) angegebenen Verfahren Pankreatin bereitet und dasselbe wirkungslos gefunden.

J. Munk (5) theilt mit, dafs der *Speichel* ein *peptonbildendes Ferment* enthalte. Versetzt man filtrirten Mundspeichel mit Salzsäure, so dafs die Flüssigkeit 0·1 Proc. davon enthält, so kann er aus Blutfibrin nach 4 bis 5 Stunden Pepton erzeugen; wurde der Speichel früher gekocht, so bleibt die Peptonbildung aus. Dieses Speichelferment spaltet Tannin in Gallussäure und Glucose.

W. Roberts (6) und Tyndall (7) haben Untersuchungen über den Einflufs von Kalilauge und erhöhter Temperatur auf das Entstehen und die Fortpflanzung der *Mikrophyten* ausgeführt. Sie gelangten zu dem Resultate, dafs sich, entgegen den Angaben von Bastian, in Urin oder anderen Flüssigkeiten, wie

(1) Compt. rend. 83, 80; Pharm. J. Trans. [3] 7, 435. — (2) Jahresber. f. 1875, 883. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 844. — (4) Jahresber. f. 1874, 945. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1800. — (6) Lond. R. Soc. Proc. 25, 454. — (7) Daselbst, 457.

z. B. Heuaufgufs, verdünntem Blut u. s. w., wenn darin durch Kochen die Keime niederer Organismen vollständig zerstört sind, auch nach Zusatz der zur Neutralisation erforderlichen Menge ausgekochter Kalilauge keine Mykrophiten entwickeln, auch wenn man diese Flüssigkeiten bei der für ihre Entwicklung günstigen Temperatur von 46 bis 50° erhält.

Gährung und Fermente.

Ch. Blondeau (1) verfaßte auch diefsmal (2) mehrere Artikel über *Gährung*.

Ch. H. Bastian (3) veröffentlicht neue Thatsachen, die der oft bestrittenen Ansicht, dafs organische Flüssigkeiten für sich organisirte Körper zu bilden vermögen, neue Anhaltspunkte geben sollen. Wie Er nämlich fand, bildet normaler, sauer reagirender und sporenfreier Harn nach dem Erhitzen auf 50° *Bacterien* und diese bilden sich auch aus demselben Harn, wenn er nach dem Erhitzen mit Aetzkali neutralisirt, oder im neutralisirten Zustande, gleichfalls unter vorhergehendem Erhitzen auf 50 und selbst 100°, der Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff unterworfen wird. In allen Fällen war die Bacterienbildung schon nach 7 bis 12 Stunden sehr beträchtlich. — J. Tyndall (4) gelangt zu den gerade entgegengesetzten Schlüssen. Er findet, dafs sorgfältigst in einem innen mit Glycerin bestrichenen Kasten verschlossene Luft nach einigen Tagen alle Staubtheile und damit alle Keime abgesetzt hat und dann unter keinen Umständen Fäulnifs zu erregen vermag, weder in vegetabilischen noch in animalischen Flüssigkeiten, wie Urin. Dasselbe gilt für filtrirte Luft und für solche, die ein glühendes Rohr passirt hat. Er hebt aufserdem hervor, dafs die alkalische

(1) Monit. scientif. [3] 6, 137, 428, 540, 835, 993. — (2) Jahresber. f. 1875, 889. — (3) Compt. rend. 83, 159; Lond. R. Soc. Proc. 25, 149. — (4) Lond. R. Soc. Proc. 24, 171.

Beschaffenheit einer Flüssigkeit nie die Erzeugung von Keimen begünstige. Dieselben negativen Resultate wurden erhalten, wenn sich die Versuchsflüssigkeiten in Kolben befanden, aus welchen die Luft durch Kochen entfernt war. Sodann detaillirt Er die Fehlerquellen der Versuchsmethoden, die nur durch besonders sorgfältiges Arbeiten umgangen werden können und weist ferner nach, dafs gewöhnlicher Luft unter ganz gleichen Bedingungen ausgesetzte Versuchsflüssigkeiten von ganz gleicher Beschaffenheit ungleich rasch, sowie in verschiedener Art und Stärke in Fäulnifs gerathen. Er erklärt diefs durch die Annahme, die Luftkeime seien in wolkenähnlichen Schwärmen verbreitet, bald dichter, bald dünner, die einzelnen Keime bald frischer, bald abgestorben, bald feucht, bald trocken, in welch letzteren Zuständen sie weniger energisch wirken. Ueber das Detail der sehr zahlreichen Versuche mufs auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

Auch L. Pasteur (1) tritt den Behauptungen von Bastian entgegen. Er macht auf die grofse Unwahrscheinlichkeit, ein Körper wie Potasche könne als Lebensbilder wirken, aufmerksam und hebt ferner hervor, dafs, wie auch Pouchet (2) nachwies, organische Keime zwar dann, wenn sie in saurer Flüssigkeit enthalten sind, durch Erhitzen auf 100° getödtet werden, nicht aber dann, wenn die letztere neutral oder alkalisch reagirt. In diesem Falle ist zur Tödtung der Organismen eine Temperatur von 110° erforderlich. — Bastian (3) entgegnet hierauf und betont insbesondere, dafs ein nicht zu saurer Harn, der also, wie Pasteur selbst behauptet, durch vorhergehendes Erhitzen auf 100° frei von Keimen werden mufs, auf 50° erwärmt Keime bildet, und dafs eine Reihe von organischen Flüssigkeiten bei einer Temperatur von 25° keine Bildung von Organismen zeigten, während diese bei 50° eintrat. — Tyndall (4) verwahrt sich sodann dagegen, für die Richtigkeit der Versuche

(1) Compt. rend. 83, 176. — (2) Jahresber. f. 1866, 686. — (3) Compt. rend. 83, 362. — (4) Daselbst 83, 864.

von Bastian einstehen zu sollen und theilt mit, dafs Er die Bildung von Organismen in Harn durch Erwärmen auf 50° nicht beobachten konnte. Er wendet sich ausdrücklich gegen Bastian's Arbeiten und schliefst sich obigen Bemerkungen Pasteur's vollständig an. — Endlich entspinnt sich zwischen Pasteur (1) und Bastian (2) abermals ein Streit über die erwähnte Frage.

L. Pasteur (3) beobachtete an *Trauben*, *Kirschen*, *Erdbeeren* und *Stachelbeeren*, dafs deren Stengel mit weit mehr *Hefenkeimen* bedeckt sind, als die Beeren selbst, die mitunter ganz frei von solchen gefunden wurden. Unreife Früchte, sowie in Glashäusern gezogene sind ganz frei von Hefenkeimen, ebenso die durch Wasserdunst conservirten Trauben (nach einer Methode von Thomery). Nach längerer Zeit sterben die Keime ab. Die Pariser Luft enthält, wie Er durch Versuche nachweist, dieselben Keime, doch fast nur im Sommer. Die beobachteten Species waren S. past., S. ellips., S. apie, dann Mycoderma vini oder cerevisiae.

L. Fremy (4) zeigte, dafs gut gewaschene wohl erhaltene *Kirschen* in einer *Kohlensäure-* oder *Wasserstoffgas*atmosphäre aufbewahrt hart bleiben, meist keine Risse zeigen, im Innern aber opak erscheinen und auch in der Nähe des Kernes *Hefezellen* enthalten. Hierbei haben sie reichlich Kohlensäure und *Alkohol* gebildet, ihr süfser Geschmack ist verschwunden. Fremy sieht diese Erscheinung als Beweis für Seine Annahme einer intracellularen Gährung an. — Pasteur (5) ist ganz entgegengesetzter Anschauung. Nach Ihm vermögen Früchte obige Erscheinung nur dann zu liefern, wenn sie verletzt und dadurch die Hefenkeime ihrer Oberfläche ins Innere gebracht wurden. Er beruft sich hierbei auf das Zeugnifs von Dumas, der (6) sich auch zustimmend äufsert. Versuche von J. Joubert und Ch. Chamberland (7), die mit Kirschen, Stachelbeeren

(1) Compt. rend. **83**, 377. — (2) Daselbst **83**, 488. — (3) Compt. rend. **83**, 173. — (4) Compt. rend. **83**, 180; vgl. auch Karsten, Jahresber. f. 1875, 892. — (5) Compt. rend. **83**, 182. — (6) Daselbst **83**, 182. — (7) Daselbst **83**, 354.

und Pflaumen in mit Kohlensäuregas über Quecksilber gefüllten Glocken ausgeführt wurden, bestätigen Pasteur's Anschauung. Sie vermuthen, dafs sowohl das Waschen der Früchte wie auch das Einführen letzterer in Kolben seitens Fremy's die Verletzung der Haut und somit das Eindringen von Hefenkeimen ins Innere der Frucht herbeiführten.

S. de Luca (1) bestätigt hingegen, dafs *Früchte* in einer Atmosphäre von *Kohlensäure*, sowie *reiner* Luft, oder im *luftverdünnten* Raume, *Kohlensäure*, *Stickstoff*, *Alkohol*, viel *Essigsäure* und mitunter *Wasserstoff* entwickeln, *ohne* dafs *organisirte* Fermente sich hierbei bilden. Aehnlich verhalten sich Blätter und Blüthen die Zucker oder Stärke enthalten. Die *Wasserstoff*entwicklung rührt stets von einem *Mannit*gehalt der betreffenden Pflanzentheile her. Unter gewöhnlichem Druck schreitet die Zersetzung verhältnifsmäfsig rasch vorwärts, indem die Früchte gelatinös und braun werden. In verschlossenen Gefäfsen wird dieselbe durch den höheren Druck der entwickelten Gase verlangsamt und die eingeschlossenen Pflanzentheile werden nur theilweise verändert.

Zur Entscheidung der Frage, ob *Organismen* bei vollkommenem *Sauerstoffabschlufs* absterben müssen, hat G. Hüfner (2) mit Wasser und etwas Fibrin beschickte Kölbchen durch Auskochen luftfrei gemacht, zugeschmolzen und dann die in einem angeschmolzenen Ansatze enthaltene faulige Flüssigkeit darin einfliefsen lassen. Die Kölbchen erwiesen sich als ganz luftfrei, nach zweiwöchentlichem Stehen bei 30° enthielt der Inhalt noch zahlreiche lebende Bacterien, das in ihnen entwickelte Gas bestand aus Wasserstoff und Kohlensäure; in einem Falle 42·66 resp. 57·34 Proc., in einem zweiten 22·28 und 77·72 Proc.

A. Commaille (3) hat drei Reihen von Versuchen über die *schleimige Gährung* angestellt, in deren ersten Er die Gährungserscheinungen von Zuckerlösung unter dem Einflusse der ver-

(1) Compt. rend. 83, 512. — (2) J. pr. Chem. [2] 13, 475. — (3) Monit. scientif. [8] 6, 435, 678, 772.

schiedensten thierischen Stoffe beschreibt. In der zweiten wird der Verlauf der Gährung bei Zusatz der mannigfaltigsten chemischen Stoffe, in der dritten die Art der Gährungsproducte, insbesondere der schleimigen Materie näher beschrieben. Ein Auszug ist nicht durchführbar, es mufs bezüglich der interessanten Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

E. Durin (1) nahm im Rübensafte die Bildung weifser harter Klümpchen wahr, die auch in reichlicher Menge entstanden, als auf eine neutrale Melasselösung die vom Rübensafte abgesetzten Organismen einwirkten. Dieselben zeigten alle Eigenschaften der *Cellulose* und waren unlöslich in verdünnter kochender Kalilauge; verdünnte Schwefelsäure führte sie in Dextrin resp. Glucose, Salpetersäure in Oxalsäure über, sie konnten in Pyroxilin umgewandelt und im Schweitzer'schen Reagens (2) gelöst werden. Die von denselben getrennte zähe Mutterlauge mit Alkohol versetzt liefs eine amorphe weifse kautschukähnliche Masse fallen, die mit der erst beschriebenen in chemischer Beziehung ganz gleich, die aber nicht organisirt und in Wasser aufquellbar ist. Je nach Umständen bildet sich vorzugsweise der eine oder der andere Körper. Diese Bildung tritt nur bei Gegenwart von Saccharose auf, nicht wenn andere Zuckerarten, wie Glucose oder Mannit, allein anwesend sind und steht mit der schleimigen Gährung in keinem Zusammenhange. Reine Rohrzuckerlösung mit den Celluloseklümpchen versetzt lieferte eine neue reichliche Mengen derselben, die Lösung enthielt nur Spuren von Saccharose und von der schleimigen Cellulose, beträchtlich aber Levulose. Gas entwickelt sich bei blofser Cellulosegährung nicht, bei saurer Beschaffenheit der Flüssigkeit entweicht Kohlensäure und in Lösung ist viel Essigsäure. Calciumcarbonat begünstigt die Reaction erstlich dadurch, dafs es die nothwendige Neutralität herbeiführt, sodann durch specifische Wirkung; Baryum- und Magnesiumcarbonat sowie Chlorcalcium, dann Ammoniaksalze

(1) Compt. rend. 83, 128. — (2) Jahresber. f. 1857, 246.

und Nitrate verhindern dieselbe, letztere zwei unter Schimmelbildung. Der Procefs geht nach der Gleichung :



$$\underset{\text{Saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

vor sich, das ihn bewirkende Ferment steht der Diastase sehr nahe. Frisch bereitete Diastaselösung wirkte ähnlich wie die Celluloseklümpchen wirkten, mit dem Unterschiede, dafs nicht letztere neu gebildet wurden, sondern der durch Alkohol fällbare Körper entstand. Die Albuminate des Harns wirken ähnlich, nur schwächer. — L. Pasteur (1) bemerkt hierzu, dafs Er im Jahre 1861 (2) zwei die schleimige Gährung verursachende Fermente auffand, von denen eines überaus kleine, zu Schnüren gereihte Körnchen darstelle und als Gährungsproducte Mannit, Kohlensäure, sowie einen schleimigen Körper bilde, das zweite in unregelmäfsigen Zellen von der Gröfse der Bierhefe erscheine und nur die schleimige Masse bilde. Letzteres dürfte die von Durin beschriebene „*Cellulosegährung*" hervorrufen. — In einer zweiten Abhandlung weist Durin (3) nach, dafs die Cellulosebildung aus Saccharose auch unter Einflufs gewisser fetter Samen, wie dem des Rapsöls (4), vor sich gehe. Er ist der Ansicht, dafs die Cellulose in den Pflanzen in ähnlicher Weise durch Einwirkung von Fermenten auf Rohrzucker entstehe und Versuche, die Er mit Zuckerrohr, Maispflanzen und Johannisbrot ausführte, stellten aufser Zweifel, dafs mit zunehmender Holzbildung eine Abnahme des Rohrzuckergehaltes und eine Zunahme an Fruchtzucker verbunden sei.

L. Pasteur (5) hebt hervor, dafs Brefeld jetzt Seiner (6) Anschauung bezüglich der *Zuckergährung* in *sauerstofffreien Medien* zustimme.

Derselbe (7) wendet sich gegen eine Broschüre Fremy's,

(1) Compt. rend. **82**, 176. — (2) Jahresber. f. 1861, 728. — (3) Compt. rend. **82**, 355. — (4) Grâine de colza. — (5) Compt. rend **82**, 1078. — (6) Jahresber. f. 1875, 895. — (7) Compt. rend. **82**, 1285. Auszug aus einer Broschüre Pasteur's : Études sur la bière; ses maladies; causes qui les provoquent. Procédé pour la rendre inaltérable. Paris. Gauthiers-Villar.

in der Letzterer die *Entstehung* der *Gährung* und *Fäulnifs* den *Albuminaten* und nicht den der Luft entnommenen Gährungsorganismen zuschreibt, beruft sich auf ein Schreiben Tyndall's, das die Schrift Bastian's kritisirt (1). Fremy (2) verweist diefsbezüglich auf Seine neue Publication : La génération des ferments, M. G. Masson.

M. Traube (3) theilt ein Verfahren mit, reine *bacterienfreie Hefe* darzustellen. Dasselbe stützt sich auf von Ihm gemachte Beobachtungen, dafs in Nährlösungen überwiegender Zuckergehalt die Entwickelung der Hefe, Reichthum an Eiweifsstoffen (Hefeabsud) die Vermehrung der Bacterien begünstige, ein bestimmter Alkoholgehalt aber letztere erschwere oder ganz ausschliefse, während er gleichzeitig die Hefenbildung nicht in gleichem Grade verzögert. Die Entwicklung von Bacterien, auch aller übrigen Krankheitsfermente, sogar des Mycoderma vini, wird in Nährlösungen schon durch 2·8 Proc. Alkohol verzögert, durch gröfsere Mengen von 5·6 Proc. verhindert, die Hefenbildung geht noch bei 8·2 Proc. Alkoholgehalt, wenn auch langsam von statten. Demnach kann durch Aussaat von Hefe in Nährlösungen von 5·6 bis 8·2 Proc. Alkoholgehalt und 10 bis 12° Temperatur reine Hefe erhalten werden, deren weitere Kultur dann auch in alkoholfreien (selbstverständlich ausgekochten) Lösungen ohne Bacterienbildung vor sich geht. Die *Hefe* kann sich auch von blofsen *Eiweifsstoffen nähren.* Bei etwa 25° Temperatur vermag auch ein Alkoholzusatz von 10·6 Proc. nicht die Bacterienbildung vollkommen zu verhindern, eine bei niederer Temperatur gezüchtete Hefe entwickelt sich dann aber in alkoholfreien Nährlösungen auch bei 35° ohne jede Beimischung. In Folge dessen liefert die Aussaat einer Hefe in eiweifsreicher Lösung von etwa 30° die beste Gewähr, ob jene bacterienfrei sei oder nicht, was mikroskopisch schwierig festzustellen, hier aber auf Grund des Eintrittes oder Ausbleibens einer reich-

(1) Vgl. S. 948. — (2) Compt. rend. 83, 1288. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 183 u. 1239.

lichen Bildung letzterer leicht zu entscheiden ist. Einwände Traube's gegen Bemerkungen von Pasteur, Brefeld und Ad. Meyer siehe in der Originalabhandlung.

Nach A. Fitz (1) werden *Milchzucker*, *Inulin* und *milchs. Kalk* durch *Mucor racemosus* nicht in *Gährung* versetzt, wohl aber durch Säuren invertirter Milchzucker und Levulose. Das Maximum des Alkoholgehaltes bei der M. racemosus-Gährung fand Er in 6 Gährversuchen mit Most, die durch 6 Wochen bei 25 bis 30° angestellt wurden, bei 2·3 bis 2·7 Gewichtsprocent, bei M. mucedo-Gährung in 4 Versuchen mit 0·3 Proc., während Brefeld (2) zu bedeutend höheren Zahlen gelangte. Er findet neuerdings, entgegen den Bemerkungen Brefeld's (3), daſs die Mucorzellen bei längerem Liegen in der Gährungsflüssigkeit nach Beendigung der Hauptgährung absterben, und glaubt, daſs wenigstens das Trägewerden derselben wesentlich dem Alkohol zuzuschreiben ist.

Musculus (4) hat im *Harne* von an Blasenkatarrh Leidenden ein *Ferment* aufgefunden, das auf Zusatz von Alkohol als dem Fibrin ähnliches Coagulum herausfällt, nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur in Wasser löslich ist, durch Alkohol und Essigsäure wieder gefällt wird, nicht aber durch Chlornatrium. Salpetersaures Quecksilber fällt einen beim Kochen röthlich werdenden Niederschlag. Die wässerige Lösung mit Harnstoff versetzt und auf 35 bis 40° erwärmt zersetzt letzteren vollständig unter Bildung von Ammoniumcarbonat. Diese Wirkungsfähigkeit verliert das Ferment aber, wenn es mit Essigsäure gefällt oder auf 80° erwärmt wurde; denselben Effect hat Salzsäure, die auf ein Tausendstel verdünnt ist, sowie auch Schwefel-, Wein-, Essig-, Salicylsäure u. a., nicht aber Phenol. Verdünnte Alkalien sowie Chlornatrium sind ohne Einwirkung. *Salzsäure* von $^1/_{1000}$ Gehalt zerstört auch die Fermentwirkung der *Diastase*, während *Pancreas*flüssigkeit und *Speichel* erst von einer $^1/_{100}$ Säure an-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1352. — (2) Würzburg. phys.-med. Ges. 1874 und Landw. Jahrb. 1875, 305. — (3) Landw. Jahrb. 1876, 310. — (4) Compt. rend. 82, 333.

gegriffen werden. Acetamid, Oxamid entwickeln mit diesem Harnferment nur spurenweise Ammoniak, Hippur- und Harnsäure; Kreatin und Guanidin werden durch dasselbe, doch erst nach einigen Tagen, vollkommen zerstört.

Nach Pasteur und J. Joubert (1) ist diefs lösliche *Harnferment* ein Product der Lebensthätigkeit eines organisirten Fermentes und tritt jenes am reichlichsten bei Abwesenheit von Harnstoff auf. Beide zersetzen den Harnstoff in gleicher Weise; eine Gleichartigkeit, die in der Klasse der Fermente neu ist. Phenol ist auf den organisirten Körper ohne Einwirkung. Borsäure verhindert seine Entwicklung. — Berthelot (2) macht darauf aufmerksam, dafs Er die Bildung *löslicher Fermente* durch organisirte schon früher (3) hervorgehoben hat. Pasteur (4) knüpft hieran Bemerkungen bekannten Inhaltes. A. Béchamp (5) wendet sich gegen die Anschauung Pasteur's, nach der das die Fäulnifs des *Harnes* bewirkende *Ferment* stets von Aufsen in denselben gelange und bespricht die Wirkung der nach Ihm schon in der Blase sich vorfindenden Mykrozymen (6).

Eine Abhandlung von A. Béchamp (7) über die von Ihm mit *Zymase* und *Nefrocymase* bezeichneten Fermente enthält nichts Neues. In einer zweiten Mittheilung (8) weist Er nach, dafs die *Mykrozymase* der Pankreasdrüse, der ungekeimten und gekeimten Gerste, der süfsen Mandeln und der Bierhefe sämmtlich *Stärkekleister* verflüssigen, die zwei erstgenannten aufserdem in Zucker überführen. Ungekeimte Gerste enthält ebenso, wenn auch weniger, Zymase wie die gekeimte Gerste.

J. Béchamp (9) weist nach, dafs die Zersetzung des Gemisches von Natriumnitrat, Acetat und Phosphat immer unter Alkoholbildung vor sich gehe und nur durch Fermentkeime eingeleitet werde. Die schon von Mehay beobachtete schleimige Masse, die sich gleichzeitig bildet, fand Er aus Mykrozy-

(1) Compt. rend. 83, 5. — (2) Daselbst 83, 8. — (3) Jahresber. f. 1860, 518. — (4) Compt. rend. 83, 10. — (5) Compt. rend. 83, 289. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1875, 895. — (7) Compt. rend. 83, 283. — (8) Daselbst 83, 356. — (9) Compt. rend. 83, 158.

men, Bacterien und in einem gewissen Stadium aus Vibrionen bestehend, sie vermochte Stärke und Rohrzucker zu zersetzen. Durch Hinzugabe von etwas Kreosot wurde die Zersetzung des Salzgemisches verhütet.

Die Ergebnisse einer Arbeit von P. Bert (1) über den Einfluſs *comprimirter Luft* auf *Fermente* sind in ihren Grundzügen schon im vorigen Jahresbericht (2) mitgetheilt worden.

J. B. Schnetzler (3) hat lebende *Bacterien* u. a. im Absatz eines natürlichen *Schwefelwasserstoffwassers* gefunden; Er bespricht deren Widerstandsfähigkeit gegen Antiseptica und die Wirkung bacterienhaltiger Flüssigkeiten auf Frösche. In einem 24 Stunden der Luft ausgesetzten frischen, noch vollkommen unzersetzten Harn konnten Bacterien gefunden werden, die also hier vielleicht die Ursache der Fäulniſs sind.

Cohn (4) erkannte in den farblosen schleimigen Massen, die den Grund des Georgenbassins zu Landeck überziehen, *Algen*, und wies nach, daſs dieselben die alleinige Ursache der dortigen *Schwefelwasserstoffentwicklung* sind. Algen und zwar Beggiatoa, zu den Oscillarineen gehörig, die gleichfalls reichlich Schwefelwasserstoff entwickelten, fand Er am Grunde eines Seeaquariums. Organismen von pfirsichblüthrother Farbe, die in sulfathaltigem Wasser auf modernden Pflanzen leben, erwiesen sich theils als Algen, theils als Bacterien und enthielten Körner regulinischen Schwefels. Aller Schwefelwasserstoff in Mineralquellen wird demnach durch Zersetzung von Sulfaten und Sulfiden vermittelst niederer Organismen erzeugt.

E. Sacc (5) theilt die Darstellung eines in Amerika üblichen *Sauerteiges* zur *Brodbereitung* aus Hopfenabsud, Hefe und Maismehl, sowie dessen Anwendung mit. Dabei schreibt Er anfänglich dem *Hopfen gährungserregende Eigenschaften* zu (6), stellt dieſs später aber in Abrede und läſst für jenen nur conservirende Wirkungen gelten.

(1) Ann. chim. phys. [5] 7, 145. — (2) Jahresber. f. 1875, 890. — (3) Ann. chim. phys. [5] 7, 281. — (4) Dingl. pol. J. 219, 279. — (5) Compt. rend. 82, 1398 u. 83, 361; Dingl. pol. J. 222, 399. — (6) Jahresber. f. 1875, 1118.

Die früheren (1) Angaben von Sacc über den *Fermentgehalt* des *Hopfens* werden auch von Soxhlet (2) widerlegt, der gleichfalls die Wirkung des Hopfenabsuds als eine conservirende bezeichnet; der Hopfen verhindert secundäre Gährungserscheinungen, sei es dort wo Bier- oder Prefshefe zugesetzt wurde, oder Selbstgährung eingeleitet wird. Soxhlet führt weiter an, dafs die Benutzung letzterer unter Zusatz von Hopfendecoct schon vor 40 Jahren in Wien bei der Brodbäckerei üblich war, seither aber diefs Verfahren verlassen wurde. Zu ganz ähnlichen Folgerungen gelangt Pasteur (3), wie schon im Jahresbericht für 1875, S. 1118 mitgetheilt wurde.

C. O. Cech (4) hat unter den Organismen, die in *Gerbsäure* haltenden Flüssigkeiten *Gährungserscheinungen* hervorrufen, *Penicillium glaucum* und *Hormiscium* nachgewiesen.

Meusel (5) beobachtete (6), dafs ein salpetersäurehaltiges Wasser, das frei von *Ammoniak* und *Nitriten* war, letztere unter dem Einflufs von *Bacterien bilde*. Die Reduction der Salpetersäure wurde durch Phenol-, Salicyl- und Benzoësäure, Alaun und concentrirte Kochsalzlösung verhindert und trat in bemerkenswerthem Grade bei sonst reinem, nur Nitrate und Bacterien haltigem Wasser ein, wenn Kohlehydrate zugesetzt wurden, kaum merklich aber bei Zusatz organischer Säuren. Frisch destillirtes und mit Zucker versetztes Wasser reducirte Nitrate bei Luftabschlufs nicht. Die Bacterien vermitteln demnach die Oxydation der Kohlehydrate durch Sauerstoffübertragung.

H. Endemann (7) fafst die Resultate einer Reihe von Arbeiten über die *antiseptische* Wirkung der *Salicylsäure* und verwandter Körper zusammen.

H. Kolbe (8) theilt Versuche mit, die von Ihm und E. v. Meyer über die *Conservirung* des *Fleisches* mit *Salicylsäure*

(1) Jahresber. f. 1875, 1118. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 92; Chem. Centr. 1876, 302. — (3) Compt. rend. **82**, 107. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1025 (Corresp.). — (5) Ann. chim. phys. [5] **7**, 287. — (6) Siehe Jahresber. f. 1875, 898. — (7) Am. Chemist **6**, 281. — (8) J. pr. Chem. **13**, 106; Chem. Centr. 1876, 158; Dingl. pol. J. **220**, 245.

gemacht wurden, die aber bisher kein genügend günstiges Resultat lieferten. Besseren Erfolg hatten Sie, als Brod und Wein in gleicher Richtung untersucht wurden. Als Conservirungssubstanz diente in allen Fällen ein Gemisch von Salicylsäure und saurem schwefels. Kali allein, oder noch mit Chlorkalium. Auf 1 Kilo Brod genügten 0·4 g miteingekneteter Salicylsäure, bei jungem Wein waren pro 0·75 l 0·1 g Salicylsäure und 0·1 g saures schwefels. Kali genügend, um im ersteren Falle die Schimmelbildung für Wochen zurückzuhalten, in letzterem die Nachgährung im verschlossenen, das Sauerwerden im offenen Gefäfs zu verhindern. Seitens eines Brauers wurden Versuche über die conservirende Wirkung der *Salicylsäure* bei *obergährigen* leicht gehopften, nach englischer Methode aus Würze von 14 Proc. Extractgehalt erzielten *Bieren* angestellt. Zu je 100 hl Bier wurde 0 bis 40 g Säure zugesetzt und es zeigte sich, dafs bei steigendem Zusatz das nach 6 resp. 12 Monaten geprüfte Bier immer wohlerhaltener und vorzüglicher geworden war. Es blieb genügend Hefe am Leben, um die Biere gasreich zu machen, so dafs es scheint, in erster Linie werden die Bacterien getödtet und dann erst die Hefenzellen angegriffen. Kolbe hebt aufserdem hervor, dafs die *Salicylsäure* in *Diphteritis*fällen sich überaus günstig bewährt hat.

A. Vogel (1) findet, dafs eine concentrirte wässerige *Salicylsäurelösung* kalt bereitet eine Concentration von 1 : 400 bis 500 hat, durch Erkalten einer gesättigten heifsen Lösung wird eine Concentration von 1 : 300 erzeugt. In Glycerin löst sich die Salicylsäure nach 1 : 60, welche Lösung erst bei + 15° trüb und dickflüssig wird. Die Eisenchloridreaction der Salicylsäure ist nach Ihm viel empfindlicher wie jene mit Rhodankalium, tritt aber in sauren Lösungen nicht ein. Zur *Bestimmung* der *Salicylsäure* in Lösungen empfiehlt Er die Titration.

Feser und Friedberger (2) bestreiten die Anwendbarkeit der *Salicylsäure* als innerliches *Heilmittel* bei *putriden In-*

(1) N. Rep. Pharm. 25, 178. — (2) N. Rep. Pharm. 25, 148.

fectionen, auf Grund von mit Schafen ausgeführten Experimenten. In einer ferneren (1) Abhandlung wenden sie sich gegen Angriffe von H. Kolbe (2).

S. Bidwell (3) hat die *conservirenden* Eigenschaften des *Phenols*, des *Chloralhydrates*, der *Salicylsäure* und der *Benzoësäure* auf in Wasser aufbewahrtes Fleisch untersucht und gefunden, dafs bei gleicher Menge letztere am günstigsten wirkt, und dafs *Salicylsäure* mit *Salzsäure* versetzt besser wirkt, als wenn sie allein angewandt wird.

H. Lajoux (4) theilt mit, dafs *pharmaceutische* sowie *Fruchtsyrupe* mit einem Tausendstel ihres Gewichtes *Salicylsäure* versetzt in lose bedeckten Gefäfsen durch zwei Monate bei 17° aufbewahrt unverändert blieben, während die reinen Syrupe ganz zersetzt waren.

Laujorrois (5) macht auf die antiseptischen Wirkungen des Kaliumdichromats aufmerksam.

Schnetzler (6) berichtet über die *antiseptische* Wirkung des *Boraxes* (7), die sich an einem Pferdekadaver zeigte, der über 4 Monate bei einer Temperatur von 45° in einer stark boraxhaltigen Erde Californiens lag und vollkommen geruchlos und erhalten war, wie Ihm A. Robottom mittheilte. Bédoin (8) hat dasselbe beim Ochsenfleische und beim Blut eines mit Rotzkrankheit behafteten Pferdes in hohem Grade wahrgenommen.

Suillot (9) empfiehlt, zur *Conservirung* des *Fleisches* das *Calciumborat* B_4O_7Ca anzuwenden, das nach Ihm mit dem Fleisch in Berührung in freie Borsäure, die die Schimmelbildung verhütet und ein basischeres Salz zerfällt, das die Fäulnifs verhindert. Freie Borsäure wirkt durchaus nicht antiseptisch, wohl aber von Ihm dargestellte krystallisirte Verbindungen von hydratischem *Calciumborat* B_4O_7Ca mit *Glucose* oder *Saccharose*, die

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 167. — (2) Jahresber. f. 1875, 894. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 746. — (4) Monit. scientif. [3] **6**, 909. — (5) Compt. rend. **82**, 579. — (6) Compt. rend. **82**, 513. — (7) Jahresber. f. 1875, 890. — (8) Compt. rend. **82**, 1169 u. 1189. — (9) Bull. soc. chim. [2] **25**, 346.

aber das Fleisch entfärben und die Schimmelbildung nicht verhindern.

Binz (1) hebt den Umstand hervor, dafs aus *salicyls. Natrium* durch *Kohlendioxyd* Säure frei gemacht wird, und bespricht die Möglichkeit desselben Vorganges im menschlichen Organismus, mit Beziehung auf die Wirkung des Natriumsalicylats.

de Rostaing (2) lenkt die Aufmerksamkeit auf die *antiseptischen* Eigenschaften der *Krappwurzel*, die nach Ihm möglicherweise bei der Conservirung von Leichnamen in Betracht kommen könnte.

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 205. — (2) Compt. rend. **82**, 551.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

W. A. Rofs (1) verwendet bei *Löthrohrversuchen Borsäure* und *Phosphorsäureanhydrid*, anstatt des herkömmlichen Boraxes oder Phosphorsalzes, da geeignetere Wirkungen erzielt werden und empfiehlt dringend die Anwendung des Löthrohrs bei Untersuchungen. Die qualitative Zusammensetzung des Heuwoodits läfst sich mit dessen alleiniger Anwendung erkennen.

P. Champion und H. Pellet (2) bestimmen den Stickstoff in *organischen Nitroverbindungen* nach der von Ihnen entsprechend modificirten Methode von Schlösing (3). Nicht flüchtige Substanzen werden zu 0·5 g in einen etwa 250 cbcm fassenden Ballon gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Gasleitungsrohr, dessen freies Ende unter Wasser mündet, durch die andere ist ein unten in eine Spitze auslaufender kugelförmiger Scheidetrichter gesteckt, dessen unterhalb der Kugel befindlicher

(1) Chem. News **33**, 2; **34**, 156 und 177. — (2) Compt. rend. **83**, 707; Monit. scientif. [3] **6**, 1272. — (3) Jahresber. f. 1867, 859.

Röhrentheil zuvor mit Wasser gefüllt wurde. In die Kugel giebt man einige Gramme Eisenammoniumsulfat und 50 cbcm Wasser. Durch Oeffnen des Hahns gelangt diese Lösung in den Kolben. Hierauf wird der Hahn geschlossen und der Kolbeninhalt bis zum Austreiben der Luft gekocht, alsdann das freie Ende der Gasleitungsröhre unter eine graduirte Glocke gebracht und mit Hülfe des Scheidetrichters 50 g eines Gemenges von Salz- und Schwefelsäure in den Kolben einfliefsen lassen. Hierauf wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung gekocht. Bei Substanzen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Materien liefern, wird das Verfahren modificirt. Es wird eine dem Gehalt nach genau bekannte Menge Eisenoxydullösung in einen Kolben gebracht, welchen ein Kohlensäurestrom durchstreicht, hierauf 0·5 g des Körpers hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach völliger Zersetzung des Körpers wird die Flüssigkeit zur Verjagung des Stickoxyds aufgekocht, alsdann deren Titer bestimmt.

A. Mitscherlich (1) hat Seine (2) Methode der *Elementaranalyse* organischer Körper mittelst Quecksilberoxyd ausführlicher mitgetheilt und die Apparate dazu beschrieben.

F. Kopfer (3) beschreibt eine vortheilhafte Methode der *Elementaranalyse mit Hülfe von Platin*. Die Verbrennungen geschehen im Sauerstoffstrom. Als Verbrennungsöfen dienen zwei Kästen von Eisenblech, von welchen der eine mit drei Bunsen'schen Brennern, die auf einem gemeinsamen Fufse ruhen, verbunden ist, deren Flammen gegen äufseren Zug geschützt sind. In dem anderen Kasten befindet sich nur ein, auf einem Schlitten beweglicher, Brenner mit vierkantigem Fufse. Die Analysen, deren Ausführungsart hier nicht beschrieben werden kann, werden mittelst einer Verbrennungsröhre von 35 cm Länge und 1·3 cm innerem Durchmesser bewirkt, deren eines Ende in eine Spitze ausgezogen worden ist. In der Nähe dieses En-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 371; Elementaranalyse vermittelst Quecksilberoxyd, Berlin 1875. — (2) Jahresber. f. 1873, 948. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1377; Chem. Soc. J. 1876, 2, 660.

des befindet sich ein mit Platin umwickelter Asbestpfropf, dann folgt eine Lage eines Gemenges von 5 g Platinschwarz mit wolligem Asbest, wieder ein präparirter Asbestpfropf, das mit der Substanz beschickte Schiffchen und ein weiterer abschließender Asbestpfropf. Die Methode besitzt den Vorzug bedeutender Gas- und Röhrenersparniß, sowie großer Einfachheit und Billigkeit.

G. Stillingfleet Johnson (1) macht auf einige *Fehlerquellen der Elementaranalyse* aufmerksam. Er zeigt, daß Kalilauge, welcher salpetrigs. Kali beigemengt ist, Sauerstoff absorbirt.

J. Coquillion (2) wendet zur Entzündung von *Kohlenwasserstoffgemischen* mit Luft behufs der Analyse statt Platindraht *Palladiumdraht* an, weil dieser keine Detonationen hervorruft.

J. L. W. Thudichum und C. T. Kingzett (3) bestätigen die von Frankland und Armstrong mitgetheilte Beobachtung, daß *Kupferoxyd*, welches aus dem Nitrat bereitet worden ist, *Kohlensäure und Stickgas* enthält. Die Gase entweichen erst beim Glühen im Vacuum.

W. Jago (4) hält die Erfindung von Carmichael (5), welcher zum Zweck der *Schnellfiltration* statt eines konischen die Verwendung eines beinahe flachen Trichters, welchem ein Stück eines durchbohrten Platinblechs angepaßt ist, vorschlägt, für einen wichtigen Fortschritt. Von wesentlichem Vortheil ist, daß das neue Verfahren kleinere und daher weniger leicht zum Reißen geneigte Filter beansprucht. Mit folgenden Sätzen charakterisirt Jago das neue Verfahren. Krystallinische und pulverförmige Niederschläge filtriren rascher und lassen sich leichter auswaschen bei Anwendung des Carmichael'schen Trichters. Massige und besonders gelatinöse Niederschläge

(1) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 178. — (2) Compt. rend. **82**, 394. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 368. — (4) Am. Chemist **6**, 351. — (5) Chem. News **32**, 54.

werden vortheilhafter mit Anwendung eines gewöhnlichen Trichters und Platinconus filtrirt.

G. Pellagri (1) zeigt die bedeutende Empfindlichkeit mancher *Blumenfarbstoffe* gegenüber Alkalien. So zeigen namentlich die Farbstoffe aus Veilchen, Iris oder Verbena noch gegen Kalilösungen von $^1/_{600000}$, ja selbst $^1/_{1200000}$ Theil Gehalt empfindliche Reaction.

A. F. Weinhold (2) beschreibt Versuche, welche von Ihm ausgeführt worden sind, um die *Zusammensetzung der Verbrennungsgase*, wie sie sich im Rauchcanale von Maschinenschornsteinen finden, zu bestimmen. Die Gase werden in einer mit Wasser und etwas Oel beschickten, 8 bis 10 Liter fassenden Flasche aufgefangen und in einem Raume von möglichst constanter Temperatur untersucht. Die Ausführung der Versuche erfolgt mit kleinen Abänderungen nach dem von Winkler (3) beschriebenen Verfahren. Anstatt aber zur Absorption von Kohlenoxyd eine Lösung von fast reinem Kupferchlorür in Wasser zu benutzen, wird besser eine Lösung verwendet, wie sie durch Behandeln von überschüssigem Kupferhammerschlag mit einer aus gleichen Theilen Ammoniak und kalt gesättigter Salmiaklösung bereiteten Flüssigkeit erhalten wird.

F. M. Raoult (4) beschreibt einen *Apparat*, welcher die *Bestimmung der Bestandtheile in Gasgemischen* leicht und mit grofser Genauigkeit gestattet. Der Apparat besteht aus einer an beiden Seiten verjüngten, etwas über 100 CC fassenden Bürette, deren Inneres mittelst Glashähnen luftdicht abgesperrt werden kann. Während die untere Ausflufsöffnung der Bürette beinahe capillar ist, steht der jenseits des oberen Hahnes befindliche Theil derselben in Verbindung mit einem cylindrischen Trichter. Die Röhrenöffnung zwischen Hahn und Trichter darf zwischen 0·005 bis 0·006 m schwanken. Die Bürette ist vom oberen Hahn nach unten in 100 gleiche Theile getheilt,

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 85; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 844 (Corresp.). — (2) Dingl. pol. J. **220**, 288 und 409. — (3) Jahresber. f. 1874, 1058. — (4) Compt. rend. **82**, 844.

der kleine frei bleibende Raum derselben dient zur Aufnahme von Quecksilber oder Wasser. Wenn sich ein Gasgemisch in der Bürette befindet und es soll ein Gas der Menge nach bestimmt werden, so bringt man die absorbirende Flüssigkeit in den Trichter, öffnet den obern Hahn der Bürette und schüttelt das Instrument nach dessen Verschlufs. Das Waschen des zurückbleibenden Gases erfolgt auf gleiche Weise. Um endlich Druckgleichheit zwischen dem Inneren des Apparats und der Atmosphäre herzustellen hat man nur nöthig, die Bürette in sanft geneigte Lage zu bringen, so dafs die obere, nach dem Trichter mündende Hahnöffnung von Flüssigkeit bedeckt ist. Beim Oeffnen des Hahnes regulirt das Gas durch Herausstofsen eines Theils der Flüssigkeit den Druck.

F. Krüger (1) schlägt die Benutzung von *Fluorescein als Indicator beim Titriren* von sauren oder alkalischen Lösungen vor. Die geringste Mengen freier Säure entziehen der Lösung des Farbstoffs die Fluorescenz, die geringsten Mengen freier Base rufen dieselbe wieder hervor. Freie Kohlensäure ist jedoch ohne Wirkung auf den Farbstoff; auch kann derselbe gar nicht bei Anwesenheit von Essigsäure und nur unvortheilhaft bei Gegenwart feinpulveriger Niederschläge für die Reaction verwendet werden.

E. J. Chapman (2) bespricht einige *Löthrohrreactionen.* Das Kieselskelett oder das Opakwerden der Borax- resp. Phosphorsalzperle wird durch die Ausscheidung von Kieselsäure beim Abkühlen der Perle bedingt. — Chrom- und Manganverbindungen liefern beim Schmelzen mit Natriumcarbonat grüne Massen. Im Oxydationsfeuer nimmt die Chromschmelze eine gelbgrüne, die Manganschmelze nach völligem Erkalten eine grünblaue Färbung an. Schmilzt man diese Massen mit Boraxglas bis zum Austreiben aller Kohlensäure zusammen, so bleibt das Chromglas unverändert, während die Manganschmelze amethystfarben oder violett wird.— Da neben viel Zink vorhandene

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1572. — (2) Phil. Mag. [5] **2**, 459.

kleine Mengen Cadmium leicht übersehen werden, ist es zweckmäßsig, die Proben durch gelindes Erhitzen zunächst zu rösten, alsdann in einer Platinöse mit Borax oder Phosphorsalz zu schmelzen. Die Schmelze trägt man in frisch bereitetes Schwefelkalium ein, filtrirt den gelben Niederschlag ab und prüft ihn. — Entgegen den Angaben von Plattner (1) und Anderen löst sich Wismuthoxyd in schmelzendem kohlensaurem Natron in der oxydirenden Flamme zu einem in der Hitze gelben Glase, welches beim Erkalten hellgelb und opak wird. Reducirende Substanzen dürfen nicht zugegen sein. Brom weist man am besten nach durch Schmelzen der Probe mit kohlensaurem Natron und Bereitung von Bromsilber. Die Farbe des schmelzenden Bromsilbers, die durch Sonnenlicht hervorgerufene Farbänderung desselben sind charakteristische Merkmale. Carbonate lassen sich leicht an der in perlartigen Bläschen stattfindenden Entwicklung von Kohlensäure beim Schmelzen mit Borax oder Phosphorsalz erkennen. Das von Turner (2) zur Erkennung der Borsäure empfohlene Löthrohrreagens ist nach Chapman werthlos. Derselbe bespricht die Erscheinungen, welche eine grofse Anzahl Legirungen bei der Behandlung mit dem Löthrohr zeigen.

G. Pouchet (3) giebt Vorschriften zur Bestimmung des *Schwefelgehaltes von Eisenkiesen* und zeigt, dafs die Art der Röstöfen von bedeutendem Einflufs auf die Menge des beim Rösten nicht oxydirten, also zurückgehaltenen Schwefels ist. Die Analyse des *Natronsalpeters* läfst sich nach der Pelouze'schen Methode, aber leichter und bequemer, wenn auch weniger genau, nach der Methode von Gay-Lussac ausführen. *Kochsalz, Salzsäure, chlorsaures Kali* werden nach bekannten Methoden analysirt. Pouchet bespricht aufserdem noch die Analysen anderer technischer Producte.

F. P. Dunnington (4) bestimmt den *Schwefelgehalt der Kohlen*, indem Er diese mit 15 Theilen eines Flufsmittels, welches

(1) Jahresber. f. 1849, 580. — (2) Aus den Jahren 1827 u. 1828; auf der Grünfärbung der Flamme durch Fluorborsäure fufsend. — (3) Am. Chemist V, 20. — (4) Am. Chemist V, 88.

durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von 202 Theilen Kalinitrat und 53 Theilen Soda bereitet wird und 15 Theilen reiner Magnesia glüht. Da die Masse nicht schmilzt, kann die Operation in Platintiegeln ausgeführt werden.

Cl. Winkler (1) giebt einen Auszug Seines Werkes: „*Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase*". Der vierte Abschnitt der ersten Abtheilung umfafst wesentlich den systematischen Gang der qualitativen Gasanalyse und zerfällt in die zwei Abtheilungen: Vorprüfung und eigentliche Untersuchung. Die Vorprüfung klassificirt die Gase in Bezug auf Farbe, Geruch, Reactionen gegen Pflanzenfarben, Verhalten gegen Jodkaliumstärkepapier, Silberlösung, Barytwasser, Salzsäure, Ammoniak, Brennbarkeit und das Vermögen diese zu unterhalten und nach der Natur der Verbrennungsproducte. Die eigentliche Untersuchung wird derart ausgeführt, dafs man die Gase gruppenweise zur Absorption bringt und zwar je nach ihrer Natur in Schwefelsäure, Kalilauge, Silbernitrat, alkalischer Pyrogallollösung, Eisenoxydullösung. Die nicht oder nur wenig absorbirbaren Gase werden mit Ausnahme des Stickstoffs durch Verbrennen in absorbirbare umgewandelt. Salpetrige Säure und Untersalpetersäure werden in Schwefelsäure von 1·7 spec. Gew. gelöst und dadurch unterschieden, dafs letztere dabei nach gelindem Erwärmen entweicht und Jodkaliumstärkepapier bläut, erstere nicht. Sauerstoff bräunt ein zuerst mit Manganchlorür, dann mit Kalilauge befeuchtetes Papier. Die Lösung von Kohlenoxyd in Kupferchlorür giebt auf Zusatz von Natriumpalladiumchlorür einen schwarzen Niederschlag von reducirtem Palladium. Beim Leiten von Stickoxydul über glühende Kohlen entsteht Kohlensäure.

W. Gilmour (2) findet, dafs alle *Oele ein Spectrum* zeigen und dafs sie sich nach der Art desselben in zwei Klassen, in bandgebende und nicht bandgebende eintheilen lassen. In Folge dessen ist es leicht, eine Verfälschung der letzteren Sorte Oele

(1) Dingl. pol. J. 222, 277. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 981; 7, 22.

durch die erstere wahrzunehmen. Die spectroskopische Untersuchung einer grofsen Zahl Olivenölproben zeigte indessen, dafs auch in deren Spectren die Lagen der dunklen Bänder nicht überall zusammenfallen, vielmehr in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Unzweifelhaft wird diefs Verhalten durch das verschiedene Alter und die Art der Aufbewahrung der Oelsorten bedingt. Doch ist es immerhin von Interesse, mittelst der spectroskopischen Analyse noch scharfe Unterschiede zu entdecken, wenn bereits jedes andere Hülfsmittel versagte, nur läfst sich ein bestimmter Mafsstab nicht feststellen, da man kein Normalöl kennt.

Berthelot (1) beschreibt eine von Ihm schon seit längerer Zeit in Gebrauch genommene *Bestimmungsmethode der Bestandtheile von Leuchtgasen.* Die begleitenden Bestandtheile des Leuchtgases, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Wasserdampf, Schwefelkohlenstoff werden zunächst durch passende Absorptionsmittel entfernt. Der Stickstoff berechnet sich nach einer Verbrennungsanalyse des organischen Restes aus der Differenz. Die Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffe beruht auf dem verschiedenartigen Verhalten der sie einschliefsenden Reihen gegenüber bestimmten Agentien. Zunächst wird das Gasgemisch mit gekochter Schwefelsäure behandelt. Die Kohlenwasserstoffe von der Art des Propylens, Allylens u. s. w. werden nach kurzer Berührung entweder in Polymere, oder in Aetherschwefelsäuren verwandelt und somit dem Gasgemisch entzogen. Die Menge der absorbirten Kohlenwasserstoffe ergiebt sich aus dem Vergleich der Gasvolume vor und nach dem Procefs. Während desselben etwa gebildete schweflige Säure wird entfernt und in Rechnung gebracht. Hat man sich von der Anwesenheit des Acetylens im restirenden Gasgemisch überzeugt und dessen Menge mit Hülfe von ammoniakalischem Kupferchlorür bestimmt, so entfernt man Acetylen und Aethylen durch $^3/_4$ stündiges energisches Schütteln mit

(1) Compt. rend. 83, 1255.

gekochter Schwefelsäure. So erlangt man Kenntnifs der Acetylenmenge. Alsdann sperrt man das Gas über Wasser ab, trägt der Tension des Wasserdampfes Rechnung und läfst rauchende Salpetersäure darauf einwirken. Dadurch wird das Benzol entfernt und dessen Menge in Erfahrung gebracht. Aus dem zurückgebliebenen Gas wird zunächst das Kohlenoxyd durch Absorption entfernt, dann werden die noch vorhandenen Sumpfgaskohlenwasserstoffe und der Wasserstoff durch Verbrennung bestimmt. Während der Aufeinanderfolge dieser verschiedenen Bestimmungen ist darauf zu achten, dafs das Gasgemisch zu keiner Zeit mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} oder Benzol *gesättigt* sein darf, weil sonst unrichtige Zahlen erlangt werden.

H. Landolt (1) verwendet die Duboscq'sche Laterne (2) und das Kalklicht zur *Erzeugung von Projectionen chemischer Apparate und Processe.* So läfst sich in überraschender Schönheit die Zersetzung des Wassers durch den Strom, die Absorption von Wasserstoff durch Palladium, die Verflüssigung von Gasen in Faraday'schen Röhren, die Farbe der Dämpfe, die bei der Zersetzung von Flüssigkeiten auftretenden Farbänderungen zeigen, eben so lassen sich Gasabsorptions- und eudiometrische Versuche projiciren. Sehr vortheilhaft erweist sich der Apparat zur Veranschaulichung von Krystallisationen und zur Vergröfserung durchsichtiger Glasphotographieen. Nachtheile der Einrichtung sind, dafs die Bilder in umgekehrter Lage zur Ansicht kommen und dafs ihre Erzeugung in dunklen Räumen vorgenommen werden mufs.

A. H. Allen (3) beschreibt Seine Methode, *Lösungen von schwerlöslichen Substanzen* zu bereiten.

G. W. Wigner und R. H. Harland (4) berichten über die *Zusammensetzung der in den Bleiweifsschobern während des Arbeitens vorhandenen Dämpfe.* Die Gase wurden verschieden lang in Thätigkeit befindlichen Gaskammern entnommen und die

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1849. — (2) Jahresber. f. 1850, 176. — (3) Anal. 1, 142. — (4) Anal. 1, 123.

verschiedene Höhe der darin herrschenden Temperatur berücksichtigt.

W. Gibbs (1) berichtet über *physikalische Apparate und chemische Utensilien*, welche zu wissenschaftlichen Untersuchungen gebraucht werden und zum Theil auf der Wiener Weltausstellung 1873 ausgestellt waren, zum Theil von Demselben in den Werkstätten der Verfertiger eingesehen worden sind. Der Bericht zerfällt in fünf Abtheilungen, nämlich in allgemeine physikalische Apparate, optische Instrumente, elektrische und magnetische Vorrichtungen, Wärmemeſsapparate, chemische Apparate und Präparate.

Erkennung und Bestimmung anorganischer Substanzen.

J. L. W. Thudichum und Hake (2) bestimmen die Menge *Wasserstoff, welche metallisches Kupfer zu absorbiren vermag.* Eine oxydirte Kupferrolle, welche in voller Gluth reducirt wird, fixirt nur dann merkliche Mengen Wasserstoff, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre erkaltet. Neuer Kupferdraht bindet unter denselben Umständen mehr Wasserstoff, als öfters gebrauchter. Wird auſserdem der Wasserstoff nach vollständiger Reduction bei voller Gluth durch Kohlensäure verdrängt, so behält das Kupfer keinen Wasserstoff.

E. Frankland (3) betont von Neuem (4), daſs die zwei wichtigsten Punkte, auf welche es bei *Trinkwasseranalysen* ankomme, der Nachweis der Verunreinigung des Wassers mit organischen Substanzen, sowie deren quantitative Bestimmung sei. Die Natur der organischen Substanzen ist von groſser Bedeutung, da sich lebende Organismen leicht der Oxydation und folglich der Zerstörung entziehen. Zur Bestimmung des Kohlen-

(1) Am. Chemist 7, 143. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 2, 251. — (3) Am. Chemist 7, 128; Chem. Soc. J. 1876, 1, 825. — (4) Jahresber. f. 1870, 1878.

stoff- und des Stickstoffgehaltes des Wassers wird etwa ein Liter desselben mit 15 cbcm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure versetzt und in einem eigens construirten Wasserbade, welches die Verunreinigung durch Bestandtheile der Atmosphäre ausschliefst, zur Trockne verdampft. Damit die Nitrate vollkommen zerstört werden, fügt man dem Wasser einige Tropfen Eisenchlorür bei und behandelt den Trockenrückstand, je nach der Menge der ersteren von Neuem mit einer Lösung von schwefliger Säure. Der Rückstand wird sodann mit Kupferoxyd in einer evacuirten Röhre verbrannt und werden die dabei entwickelten, aus Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff bestehenden Gase aufgefangen und bestimmt. Da die Lösungen der Ammoniaksalze beim Eindampfen auf obige Weise Spuren der Base verlieren, so säuert man das fragliche Wasser, wenn viel von den Salzen zugegen ist, anfangs, statt mit schwefliger Säure, mit Phosphorsäure an. Wird auf grofse Sorgfalt bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs in stark ammoniakalischen Wässern Gewicht gelegt, so empfiehlt sich auch die Anwendung von Borax statt der schwefligen Säure; da indessen auf diese Weise eine Kohlenstoffbestimmung des Trockenrückstandes nicht möglich ist, so mufs dieselbe in einer anderen, mit schwefliger Säure zur Trockne gebrachten Portion vorgenommen werden. Auch ist es zweckmäfsig, eine Correction der für Kohlenstoff und Stickstoff gefundenen Werthe dadurch anzubringen, dafs man reines Wasser in derselben Art wie das zur Untersuchung dienende behandelt, weil während der Operation von aufsen jene Elemente in das Untersuchungsobject hineingelangen können. Frankland führt darauf die Resultate von Analysen an, welche mit den Wässern der Themse, des Lea u. s. w. vorgenommen wurden und ergeht sich in eine Kritik über den Werth des Albuminoïdammoniakprocesses (1). Zahlreiche Versuche, welche sowohl von Ihm, als auch von Anderen nach diesem Verfahren ausgeführt worden sind, gestatten folgende Schlufsfolge-

(1) Jahresber. f. 1867, 827.

rung. Das Albuminoïdammoniakverfahren giebt keinen Anhalt für die absolute Quantität der organischen Materie oder des organischen Stickstoffs, welche sich in Trinkwässern finden und zeigt eben so wenig das relative Verhältniſs, in welchem sich diese Stoffe vorfinden, an. Es läſst die Gegenwart und die Menge des Albumins nicht erkennen und gewährt daher keine Unterscheidung desselben von anderen stickstoffhaltigen Verbindungen. Das Verfahren ist zur Prüfung der Wässer in Hinsicht ihrer sanitären Beschaffenheit nutzlos.

J. A. Wanklyn (1) wirft der Frankland'schen (2) *Bestimmungsmethode der organischen Substanzen in Trinkwässern* Ungenauigkeiten vor, welche in Folge der Verdampfung des Wassers, als auch der Verbrennung des Rückstandes unvermeidlich sind und vertheidigt Seine (3) Methode gegen Einwendungen Frankland's.

E. Nicholson (4) bestimmt in *Wässern* befindliche *Nitrite* volumetrisch mit arseniger Säure. In eine verstopfte weiſse Flasche werden 500 cbcm Wasser gebracht, 5 cbcm Zehntel-Jodkaliumlösung und alsdann 5 cbcm Zehntel-Schwefelsäurelösung zugefügt und die Mischung eine Stunde der Ruhe überlassen. Zum qualitativen Nachweis des ausgeschiedenen Jods schüttelt man die Flüssigkeit mit Chloroform. Um die Menge des Jods zu bestimmen wird die Flüssigkeit mit kohlens. Natron schwach übersättigt und Hundertstel-Normallösung von arseniger Säure zugefügt. 12·2 Thl. (genauer 12·5) salpetrige Säure entbinden 508 Thl. Jod, welche von 198 Thl. arseniger Säure verbraucht werden. Die von Holland (5) gegebene Bestimmungsmethode läſst sich sehr vereinfachen. Sie beruht auf dem Vergleich der Farbentöne, welche eine in oben beschriebener Weise bereitete Lösung und eine solche zeigen, in welcher das Jod durch übermangans. Kali entbunden wurde.

(1) Chem. News 22, 95 und 104. — (2) Jahresber. f. 1868, 889 und oben. — (3) Jahresber. f. 1867, 827. — (4) Am. Chemist 6, 297. — (5) Jahresber. f. 1868, 865.

M. Jacquemin (1) verwendet als *Indicator bei der Titration von Wässern*, welche die Dicarbonate der Alkalien, saures kohlens. Calcium oder Magnesium enthalten, einer Lösung von *pyrogalluss. Eisen*. Dieses Reagens ertheilt dem Wasser, in welchem sich die geringsten Spuren der Dicarbonate finden, eine violette Färbung. Freie Kohlensäure färbt die Lösung nicht. Nach dem Absättigen der Dicarbonate mit Schwefelsäure oder Salzsäure schlägt die Färbung der Flüssigkeit sofort in Braun um.

R. Fresenius (2) beschreibt den Gang, welchen Er bei der *Analyse alkalischer und eisenreicher* Wässer eingeschlagen hat und die Operationen, welche zur Bestimmung der einzelnen darin enthaltenen Bestandtheile dienten. Zunächst werden Chlor, Brom und Jod zusammen bestimmt und zu dem Zweck 2000 g Wasser im Wasserbade auf ein Viertel abgedampft. Zur Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, Kalks, der Thonerde und Magnesia dienen etwa 7000 g Wasser. Die Bestimmungen der Schwefelsäure und der Alkalien werden mit 3000 g Wasser ausgeführt. Die Trennung der Alkalien erfolgt mit Hülfe von Platinchlorid. Das erzielte reine Kaliumplatinchlorid wird bei 130° getrocknet und gewogen. Mit Zuhülfenahme des Werthes für das Lithion hat man alle Daten, welche zur Berechnung der Menge des Natrons erforderlich sind. Die Kohlensäure und die Menge des fixen Rückstandes werden unter Anwendung bekannter Methoden bestimmt. Um die Quantitäten des Jods, Broms, Lithiums, (Mangans), Baryts und Strontians zu erfahren, werden etwa 60 l Wasser in einem verzinnten Kupferkessel auf circa 4 bis 5 l abgedampft, die Flüssigkeit wird durch Filtriren vom Niederschlage getrennt und letzterer so lange gewaschen, bis das Ablaufwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Das Filtrat dient zu Bestimmung des Jods, Broms und des Lithions, der Rückstand zur derjenigen des Mangans, Baryts und Strontians. Aus dem Filtrat wird die Hauptmenge der Salzsäure in Form von Chlorkalium mit Hülfe von Alkohol entfernt, zunächst

(1) Am. Chemist 7, 91. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 221.

das Jod in geeigneter Weise abgeschieden, in Schwefelkohlenstoff gelöst, durch Titration bestimmt, alsdann das Brom mit dem Reste Chlor als Brom- resp. Chlorsilber abgeschieden. Das Lithion ist als neutrales Phosphat zu wiegen.

W. Morgan (1) theilt *Schwefelbestimmungen* von Steinkohlen mit.

W. C. Young (2) zeigt durch zahlreiche Analysen, daſs der im *Kohlengas enthaltene Schwefel* bei der Verbrennung fast vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt wird. Nur Spuren schwefliger Säure sind nachzuweisen und die Verbrennungsart übt keinen wesentlichen Einfluſs auf diesen Vorgang aus. Ueberhaupt bildet sich beim Verbrennen von Schwefel in Gegenwart von hinreichenden Mengen nascenten Wassers immer Schwefelsäure. Wird das Kohlengas mit Schwefelkohlenstoff gesättigt, so verbrennt der Schwefel je nach der Verbrennungsgeschwindigkeit in gröſserer oder kleinerer Menge, immer aber zum gröſsten Theil zu Schwefelsäure.

E. Hart (3) findet die bis jetzt angewandten *Titrirmethoden der Schwefelsäure* mittelst einer Chlorbaryumlösung aus verschiedenen Gründen umständlich und ungenau und schlägt zur Erkennung der Endreaction die Anwendung einer geraden, in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre vor, welche an der Stelle der Verjüngung eine Schicht Asbest besitzt. Wird die Röhre in die gefällte Flüssigkeit getaucht, so füllt sie sich damit an. Beim Auslaufen hält der Asbest das Baryumsulfat zurück und die klar ablaufende Flüssigkeit gestattet leicht die Probe.

Nach J. A. Wanklyn (4) ist die Bestimmung der *Schwefelsäure in der Asche von Mehl oder Brod* zum Nachweise etwa zugesetzten Alauns vollkommen nutzlos, da die durch diese Verfälschung bedingte Vermehrung seines Körpers zu unbedeutend ist. Besser erweist es sich, das Mehl mit kaltem Wasser auszuziehen,

(1) Anal. 1, 151. — (2) Anal. 1, 148. — (3) Am. Chemist 6, 284. — (4) Anal. 1, 14.

den Kleber aus der Lösung abzuscheiden und das Filtrat auf Schwefelsäure zu untersuchen.

G. Brügelmann (1) hat eine Methode ausgearbeitet, nach welcher sich *Schwefel* und *Phosphor*, wenn sie in nur geringen Mengen in organischen Substanzen enthalten sind, leicht und sicher bestimmen lassen. Sie ist anwendbar, wenn noch *Chlor* neben den genannten Elementen bestimmt werden soll, wobei sie den Vortheil bietet, dafs wenn die Substanzen aufserdem Stickstoff enthalten, die Bildung von Cyan vermieden wird und benutzbar bleibt, wenn das Material in nur kleiner Menge, flüssig und leicht flüchtig, gegeben ist. Zu dem Ende verbrennt Er die organische Substanz im Sauerstoffstrom und beiderseitig offenen Rohr. Die Bindung der zu Schwefel- resp. Phosphorsäure oxydirten Elemente sowie des Chlors erfolgt durch eine kurze Schicht Aetzkalk. Die Bildung des schwer löslichen schwefels. Kalkes ist für den weiteren Verlauf der Analyse ohne Nachtheil, da man die anzuwendende Substanzmenge so wählen kann, dafs nicht allzuviel Lösungsmittel erforderlich ist. Der gekörnte Aetzkalk ist leicht rein zu erhalten, er bietet den Vortheil, dafs er das Glas selbst bei hoher Temperatur nicht angreift, dafs 10 bis 15 g zur Analyse genügen und dafs er in Salpetersäure leicht löslich ist. Er läfst sich durch die Carbonate des Natriums, Baryums oder Magnesiums nicht vertreten, denn die Anwendung von jeder dieser Substanzen bedingt schwere Nachtheile. Natürlich schliefst die Gegenwart des Kalkes die Bestimmung der Phosphorsäure als phosphors. Ammoniakmagnesia aus, sie läfst sich aber leicht in Form von phosphors. Uranoxyd abscheiden und wägen. Die Anwesenheit von Eisen (und Thonerde) schadet wegen ihrer geringen Menge nicht, sollten indessen erheblichere Mengen Eisenoxyd zugegen sein, so wägt man die sich zunächst abscheidende kleine Quantität phosphors. Eisenoxyd, den Rest der Säure als phosphors. Uranoxyd. Der zur Verwendung kommende Aetzkalk mufs vorher vollkommen gerei-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 1.

nigt werden. Brügelmann führt chlorfreien gebrannten Marmor zunächst in reinen salpeters. Kalk und diesen durch Glühen in reinen Aetzkalk über. Ist der Aetzkalk chlorhaltig, so ist er in reines Calciumcarbonat und erst dieses in das Nitrat überzuführen. Das Glühen des salpeters. Kalkes nimmt man in einem Porcellankolben vor, welcher zweckmäfsig einen Durchmesser von 8 bis 10 cm hat und zur Aufnahme von 500 g Marmorkalk dient. Wegen des Schäumens ist es nothwendig, das Nitrat nur allmählich in kleinen Portionen einzutragen. Die Ausführung der Methode variirt etwas, je nachdem die zu untersuchenden Substanzen fest oder flüssig, nicht flüchtig oder flüchtig sind. Was die festen Körper anbelangt, so ist es durchaus unnöthig, sie im gepulverten Zustand zu verwenden. Die Weite der Verbrennungsröhre betrage 12 mm, ihre Länge richte sich nach der Menge und Natur der zu analysirenden Substanz, die Aetzkalkschicht sei ein für alle Mal 10 cm lang. Zur Verhütung von Explosionen befinde sich die Substanz in einem Abstand von 15 mm von dem Rohrende, zu welchem Sauerstoff eintritt und zweckmäfsig ist zwischen dem Körper und Kalke eine Asbestschicht angebracht. Im Allgemeinen mufs das Rohr eine Länge von 40 bis 50 cm besitzen und in folgender Weise beschickt werden. Zunächst kommt ein Platinpfropfen von etwa 2 cm Länge, auf welchem die 10 cm lange Kalkschicht ruht, alsdann ein etwa 5 cm langer Platinpfropfen, welcher bei phosphorhaltigen Substanzen durch Stücke schwer schmelzbaren Glases zu ersetzen ist, endlich je nach Umständen direct die Substanz oder zuvor eine 15 cm lange Schicht von feinfaserigem reinem Asbest. Das Erhitzen des Kalkes erfolgt gegen die Substanz hin, doch so, dafs mindestens 5 cm im vollsten Glühen befindlich sind, ehe eine Zersetzung des zu untersuchenden Körpers wahrnehmbar ist. Die Quantität des zuzuführenden Sauerstoffs wachse bis zu 100 cbcm in einer Minute, sie sei namentlich bei schwefelhaltigen Körpern im Voraus genügend, da sonst schwierig völlige Oxydation erreicht wird. Die Substanz und die etwa vorhandene Asbestschicht werden nicht eher zum Glühen gebracht, als bis Alles scheinbar Brennbare ver-

flüchtigt ist, doch richtet sich diefs im Allgemeinen nach der Natur des Materials. Je nachdem eine Asbestschicht angewendet wurde oder nicht, wird ein Theil oder die ganze Röhre in Untersuchung genommen. Im ersteren Fall wird die Röhre behutsam zwischen Asbest und Platin, eventuell Glas gesprengt. Hierauf werden die ersten zwei cm der Kalkschicht nach Entfernung des vorliegenden Platinpfropfens in ein Becherglas gebracht und geprüft, ob sich in ihnen Spuren der zu suchenden Elemente finden. Ist diefs der Fall, so ist Verlust zu befürchten und die Analyse als unrichtig zu verwerfen. Die im Rohr gebliebene Kalkmasse wird anderenfalls in ein Becherglas gebracht resp. durch Einführen der nöthigen Menge Wasser und Säure im Rohr gelöst und dieses ausgespült. Sind phosphorhaltige Substanzen zu untersuchen, so sind sie im Schiffchen mit drei Theilen Aetzkalk zu vermischen und die Asbestschicht wegzulassen. Damit wird der Bildung von Metaphosphorsäure vorgebeugt. Flüssige flüchtige Verbindungen werden in Glaskügelchen von 8 cm Länge in die Röhre gebracht. In diesem Fall ist die Gegenwart einer Asbestschicht von grofser Bedeutung für den guten Verlauf der Analyse, ihre Länge betrage bei explosiven Substanzen 20 cm. Ob nun eine Asbestschicht verwendet wird oder nicht, in jedem Fall ist die Röhre in einem gewissen Abstande vom Kalke einzuengen. Der Abstand richte sich nach der Natur der Körper und betrage 20 cm und weniger. Die Einengung wird mit einem Asbestpfropfen locker verschlossen, sie dient zugleich als Widerlage für das einzuführende Kügelchen. Vor dem Einbringen desselben befinde sich der Kalk und die 5 cm lange Lage von Glasstückchen, eventuell Platin im vollen Glühen. Alsdann leite man Sauerstoff durch die Röhre. Mit Hülfe eines durch den Verschlufskork geführten, dicht schliefsenden und doch beweglichen Glasröhrchens leitet man das Glaskügelchen gegen den Asbest hin und bewirkt das Zerbrechen der Spitze. Alsdann zieht man das Röhrchen wieder in seine normale Lage zurück. Das weitere Verfahren richtet sich im Allgemeinen nach dem früher beschriebenen, nur bedingt es noch gröfsere Sorgfalt beim Erhitzen.

Brügelmann hat eine grofse Zahl von Beleganalysen mitgetheilt, welche Seine Methode sehr empfehlen.

G. Brügelmann (1) benutzt vorstehend beschriebene Methode auch zur Bestimmung des *Schwefels* im Leuchtgase. Die Verbrennung erfolgt genau in der angegebenen Weise; zu beachten ist, dafs genügende Sauerstoffzufuhr und eine Asbestschicht unumgänglich sind. Das Gas wird in einem Ballon von etwa 10 l Capacität aufgefangen. Der Hals des Ballons ist gradtirt in Abständen, wie sie sich durch 10 cbcm Volum ergeben. Um ihn mit Gas zu beschicken wird er, sowie werden die Zu- und Ableitungsröhren vollkommen mit Wasser angefüllt. Dann wird der Ballon, mit dem Hals nach unten, etwas tiefer als das Gasleitungsrohr befestigt, die Gasleitung zunächst zum Verdrängen der Luft geöffnet und endlich mit dem Gasleitungsrohr verbunden. Durch Oeffnen zweier Quetschhähne wird das Gas zum Eintritt, das Wasser zum Ausflufs gebracht. Die Quetschhähne werden geschlossen, wenn das Gas den Ballon bis zum Hals anfüllt und man bestimmt dann das Volum des Gases unter Beachtung der Druck- und Temperaturverhältnisse in bekannter Weise.

H. Vohl (2) reclamirt eine Methode, welche zur *Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen dient* und welche von Weith (3) irrthümlicher Weise Bunsen und Schönn zugeschrieben worden ist. Dieselbe wurde bereits im Jahre 1863 von Ihm beschrieben. Sie besteht darin, die zu prüfende Substanz mit Natrium zu erhitzen und das erzielte Product mit Nitroprussidnatrium zu behandeln. Um einen Anhalt über die Form, in welcher der Schwefel in organischen Verbindungen enthalten ist, zu gewinnen, kann eine Lösung von Kalkhydrat und Bleioxyd in Glycerin benutzt werden. Man bereitet dieselbe durch Absättigen einer siedenden Lösung von einem Theil Glycerin in einem Theil Wasser, anfangs mit Kalkhydrat, so-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 175; Dingl. pol. J. 221, 94. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 875. — (3) Daselbst, 456.

dann mit Bleioxyd. Schon in der Kälte, in manchen Fällen erst beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 110°, scheidet diese Flüssigkeit beim Eintragen der schwefelhaltigen organischen Substanzen Schwefelblei aus, jedoch immer nur dann, wenn der Schwefel in diesen Verbindungen als solcher und nicht in Form von Sauerstoffverbindungen gebunden war.

Boussingault (1) entwickelt den *Schwefel,* welcher sich im Roheisen, Stahl, Stabeisen findet, in Form von Schwefelwasserstoff und bestimmt denselben durch Einleiten in eine verdünnte Silbernitratlösung als Schwefelsilber.

Nach A. Rosenfeld (2) gelingt es leicht, freien *Schwefel* in Gemischen mit Hülfe der Färbung, welche dieser einer Wasserstoffflamme zu ertheilen vermag, nachzuweisen. Das zu prüfende fein gepulverte Gemisch wird auf der Innenseite eines Trichters zerrieben und dieser alsdann in eine Wasserstoffflamme eingeführt. Die geringsten Mengen Schwefel ertheilen der Flamme eine charakteristische blaue Färbung. R. Fresenius (3) findet, dafs *Selen* der Wasserstoffflamme eine fahlblaue, *Tellur* eine grünlichblaue, wenig charakteristische Färbung ertheilt.

R. Hasenclever (4) findet in der Verunreinigung der Salzsäure mit Schwefelsäure den Grund, warum die Deacon'sche *Methode* (5) der Zerlegung der erst genannten Säure in Chlor und Wasserstoff so rasch versagt.

W. Thomson (6) bestimmt schätzungsweise die Mengen *freier Salzsäure* u. s. w., welche in Folge von Fabrikanlagen die benachbarte Luft verunreinigen, mit Hülfe von benetztem Lackmuspapier, welches in der Richtung des Windes und gegen dieselbe angebracht wird. Werden unter gleichen Umständen gröfsere Mengen Luft durch einen mit Alkali gefüllten Apparat geleitet, so wird ein Anhalt über die Menge darin vorhandener Kohlensäure gewonnen.

(1) Dingl. pol. J. 222, 447. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 294. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 295. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1070. — (5) Jahresber. f. 1872, 971. — (6) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 45.

Ad. Chatin (1) theilt die Methode mit, welcher Er sich seiner Zeit bediente, um die Anwesenheit kleiner Mengen *Jod in vielen Substanzen und Naturproducten* darzuthun. Flufs- oder Brunnenwasser wird bei der Prüfung auf Jod zunächst zur Abscheidung der Kalk- und Magnesiasalze mit überschüssigem reinem Kaliumcarbonat versetzt, dann zur Trockne abgedampft und der Rückstand schwach geglüht. Die Menge des zugefügten kohlensauren Alkalis ist so zu wählen, dafs der Glührückstand farblos aussieht und beim Uebergiefsen mit 90 Proc. Alkohol teigig wird. Derselbe wird wiederholt mit Alkohol behandelt, der alkoholische Gesammtauszug nach dem Vermischen mit dem gleichen Volume Wasser zur Trockne gebracht und der Rückstand schwach geglüht. Der verbliebene Rückstand wird in zwei Tropfen Wasser aufgenommen und diese Lösung in vier Theile getheilt. Einen derselben versetzt man mit Palladiumchlorür, die anderen Theile mit Stärkekleister und je einen mit käuflicher Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasser. Die Gegenwart von Jod in der Ackererde, in Metall und Schwefel weist man nach, indem man die gepulverten Substanzen mit kohlensaurem Kali auszieht und das Filtrat wie beschrieben behandelt. Salzhaltige, Chlor und Salpetersäure enthaltende Wässer werden nach Zusatz von Eisenchlorid zu Dreiviertel abdestillirt und das Destillat wie beschrieben verarbeitet.

S. Kern (2) beobachtet, dafs wenn man eine alkoholische Jodlösung oder Stücke *Jod in eine wässerige alkoholische Blutlaugensalzlösung* einträgt, das Jod durch Zugabe von Palladiumchlorid nicht abgeschieden werden kann, dafs vielmehr die vorher gelbe Flüssigkeit eine grüne Färbung annimmt, welche besonders beim Erwärmen schön hervortritt und von Palladiumeisencyanür stammt. Eine Kaliumeisencyanidlösung löst ebenfalls Jod, welches sich gegen Palladiumchlorid gleichfalls indifferent verhält. In den Lösungen läfst sich das Jod auch nicht mit Stärke

(1) Compt. rend. **82**, 128; Zeitschr. anal. Chem. 1876, 458. — (2) Chem. News **33**, 184.

nachweisen und daher bei Anwesenheit von Blutlaugensalz mittelst Palladiumchlorid nicht von Chlor und Brom trennen. Auch Brom wird von einer gelben Blutlaugensalzlösung gebunden.

Nach C. Rice (1) ist es zweckmäfsig, die *Destillation von Jod* in einem Kohlensäurestrom vorzunehmen, damit einestheils der massenhaften Bildung von Joddämpfen und somit einem leicht eintretenden Verlust vorgebeugt, anderntheils die Bildung des feinkrystallinischen Jodsublimats in der Destillationsröhre vermieden wird.

W. P. Washburne (2) glüht zur Bestimmung des *Stickstoffgehaltes* den Trockenrückstand von *Harn* mit Natronkalk. Die gewonnenen Zahlen sind höher als die, welche durch die Zersetzung des Harns mit unterbromigsaurem Natron und auch bei Anwendung der von Neubauer (3) gegebenen Methode erhalten werden.

A. Dupré (4) beschreibt eine von Ihm angewandte Methode der *Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen*, welche als Modification des Dumas'schen Verfahrens zu betrachten ist. Vor der Verbrennung ist das Rohr mit Kohlensäure zu füllen, welche in einem besonderen Apparat erzeugt wird. Anstatt der lästigen früheren Einrichtung, wonach der Stickstoff in einem mit Kalilauge gefüllten Cylinder, welcher durch Quecksilber abgeschlossen ist, aufgefangen wurde, dient ein eigens construirter, sehr handlicher Apparat.

C. Liebermann (5) findet, dafs zur Gewinnung genauer Zahlen für die Menge *Stickstoff* in solchen Verbindungen, welche nur wenig davon enthalten, wie z. B. Milch und Eiweifs, die Dumas'sche Methode angewendet werden mufs, da die Will-Varrentrapp'sche Methode bedeutende Verluste giebt.

G. Musso (6) findet bei der Analyse von Rückständen aus *Milch*, *Serum* und *Käse* constant, mittelst Verbrennungen

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 945. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 498. — (3) Jahresber. f. 1862, 638. — (4) Bull. soc. chim. [2] **25**, 244. — (5) Ann. Chem. **181**, 103. — (6) Gazz. chim. ital. 1876, 391; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1691 (Corresp.).

durch Natronkalk, ein Deficit an Stickstoff, dessen Gröſse indessen bei den nämlichen Substanzen schwankt. Er vermuthet, daſs der Austritt des Stickstoffs nicht völlig in der Form von Ammoniak statthabe und daſs dieſs in Beziehung zur Constitution der Körper stehe.

S. W. Rich (1) findet, daſs die *Ammoniakbestimmungen* nach dem Wanklyn'schen (2) Verfahren nicht allein deshalb ungenau werden, weil das Auge geringe Verschiedenheiten der Farbentöne nicht mehr zu unterscheiden vermag, sondern noch mehr in Folge der nothwendigen gröſseren Anzahl Vergleiche bei einer Analyse. Am Geeignetsten ist es, nur *eine* Probe auszuführen. Damit kein Ammoniak verloren geht, wird das erste Destillat in das Gefäſs zurückgegeben und von Neuem destillirt.

O. Hehner (3) empfiehlt ein einfaches Verfahren, mit Hülfe der Neſsler'schen Probe den Gehalt eines Destillats an *Ammoniak* zu bestimmen. Zu dem Ende bedarf es zweier vollkommen gleicher Cylinder, welche in Abständen von 5 zu 5 cbcm graduirt sind und genau 110 cbcm fassen. An dem Theilstrich 30 befindet sich ein Glaszapfen, welcher den Ausfluſs der Flüssigkeit gestattet. Zur Ausführung der Probe wird der eine Cylinder bis zum Theilstrich 100 mit dem zu untersuchenden Destillat gefüllt und dann werden 2 cbcm des Neſsler'schen Reagenses zugefügt. In den zweiten Cylinder giebt man eine genau bekannte Menge Ammoniak, von der man vermuthet, daſs sie zur Hervorbringung einer der Probe ähnlichen Färbung genüge, dann bis zum Theilstrich 100 destillirtes Wasser und alsdann 2 cbcm des Neſsler'schen Reagenses. Nach einiger Zeit beobachtet man, ob die Flüssigkeiten, wenn man längs der Axe der Cylinder auf eine weiſse Unterlage sieht, gleichen Farbenton zeigen. Ist dieſs nicht der Fall, so bewirkt man den Eintritt dieser Erscheinung durch Ausflieſsenlassen der erforderlichen Menge Flüssigkeit aus

(1) Chem. News **22**, 235. — (2) Jahresber. f. 1867, 827. — (3) Chem. News **22**, 185.

dem einen Cylinder. Die Berechnung ergiebt sich von selbst. — Ein ähnliches Verfahren beschreibt auch H. B. Cornwall (1), sowie Cameron (2).

G. C. Wittstein (3) zeigt, dafs die von H. Kämmerer (4) mitgetheilte Methode, Wasser auf den Gehalt an salpetriger Säure dadurch zu prüfen, dafs man demselben erst etwas broms. Natron, dann Jodkaliumstärke und zuletzt Essigsäure zusetzt, auf einem Mifsverständnifs der stattfindenden Reaction beruht, indem ja unter den gegebenen Bedingungen Jod frei werden mufs, welches färbend auf die Stärke wirkt.

F. Jean (5) bespricht die technisch-praktischen *Bestimmungsmethoden der Salpetersäure* in Chilisalpeter. Dahin gehört die Feststellung des Gewichtsverlustes, welchen die Substanz beim Erhitzen mit saurem chroms. Kali oder mit Kieselsäure erfährt, aufserdem die Bestimmung des Chlors nach der Umwandlung der Nitrate in Chlorüre. Diese Methoden erheischen grofse Vorsicht in der Ausführung und ist die eine derselben überhaupt nur bei reinen Nitraten anwendbar. Eine bei Anwendung einiger Vorsicht sehr gute und leicht ausführbare Methode beruht auf der Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd und auf der Feststellung von dessen Volum. In einer luftdicht abgeschlossenen, mit Gasleitungsröhre und Kugeltrichter versehenen Kochflasche wird eine stark angesäuerte Eisenchlorürlösung bis zur Entfernung sämmtlicher Luft gekocht und alsdann ein gewisses Volum einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt, unter Abhaltung der Luft, portionsweise in den Ballon eingeführt. Das entwickelte Stickoxyd wird unter Wasser in einer graduirten Glocke aufgefangen. Die Anwendung von Aluminium zur Reduction der Nitrate in alkalischer Lösung und die Bestimmung des Stickstoffs in der Form von Ammoniak ist sehr zu empfehlen. Natriumamalgam läfst sich zu demselben Zweck wegen des stattfindenden Verlustes nicht verwenden.

(1) Chem. News **33**, 135. — (2) Daselbst **34**, 77. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 61. — (4) Jahresber. f. 1874, 964. — (5) Bull. soc. chim. [2] **26**, 10.

Will man den Säuregehalt einer Salpetersäurelösung erfahren, so titrire man erst in einem bestimmten Volum die Gesammtmenge der Säure mit einem gemessenen Volum Alkalilösung, alsdann leite man das Ammoniak, welches sich aus 0·1 g schwefels. Ammonium entwickeln läfst, in ein bekanntes Volum derselben Lösung und titrire den in diesem Falle bleibenden Rest freier Säure von Neuem mit der Alkalilösung. Die Menge der freien Säure kann übrigens auch der Art bestimmt werden, dafs der zehnte Theil einer Lösung von kohlens. Kali, welche man sich durch Aufnehmen des Glührückstandes von 5 g Weinstein in 100 cbcm Wasser bereitet hat, genau mit der zu prüfenden Säurelösung abgesättigt wird. Mit Hülfe der folgenden Methode gewinnt Jean in kurzer Zeit sehr genaue Zahlen. Beim Kochen einer Kupferoxydullösung von bekanntem Gehalt mit concentrirtem, stark salzs. Zinnchlorür entsteht eine farblose Lösung von Kupferchlorür. Fügt man dieser Lösung Salpetersäure oder eines ihrer Salze bei, so wird eine, deren Oxydationsgrad entsprechende Menge des Kupferchlorürs in Kupferchlorid umgewandelt, wodurch die Lösung eine ausgesprochen gelbe Färbung annimmt. Diese Färbung verschwindet auf Zusatz einer verdünnten Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt. Aus der Menge der verbrauchten Zinnlösung läfst sich die Menge der Salpetersäure berechnen. Eisensalze müssen vor der Operation entfernt werden, organische Substanzen dürfen den Nitraten nicht beigemengt sein.

F. H. Storer (1) theilt eine Untersuchung über den Nachweis kleiner Mengen *Salpetersäure* mit. Der Werth der früheren Methoden wird wesentlich dadurch beeinträchtigt, dafs das reine Wasser, wenn es mit Luft und mit Reductionsmitteln, z. B. Cadmium, Zink, amalgamirtem Zink, in Berührung ist, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden vermag. Da das Wasserstoffsuperoxyd partiell mit den Wasserdämpfen flüchtig ist, macht sich der Nachtheil der Methoden noch mehr geltend.

(1) Sill. Am. J. [3] **12**, 176.

Storer umgeht die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, indem Er die Nitrate mit Cadmium in schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen reducirt. Die Verwendung von Zink, amalgamirtem Zink, Aluminium, Magnesium, Blei und Eisen zu demselben Zweck erweist sich als ungeeignet.

Nach A. Vogel (1) prüft man Trinkwasser auf den Gehalt an *Nitraten* mit Hülfe von ächten Goldblättchen. Mehrere derselben werden in 15 cbcm des zu prüfenden Wassers gebracht, einige cbcm reiner Salzsäure zugefügt und gekocht. Die concentrirte Lösung nimmt bei Gegenwart von Nitraten eine mehr oder minder ausgesprochene gelbe Farbe an. Fügt man dem Filtrat etwas Zinnchlorür bei, so färbt es sich je nach der Menge der Nitrate in kürzerer oder längerer Zeit roth. Bleibt es selbst nach mehreren Tagen ungefärbt, so sind keine Nitrate zugegen.

Fischer und J. Müller (2) suchen einen Anhalt für die Frage zu gewinnen, wie lange *Phosphor* in Leichen unoxydirt bleibt. Sie vergiften vier Meerschweinchen mit je 0·023 g Phosphor und vergraben dieselben in einem sandig-lettigen Boden in $^1/_2$ m Tiefe. In Zeitabschnitten von vier Wochen wird je eine Leiche ausgegraben und der Untersuchung unterzogen. Jedesmal konnte die Schwärzung von Silber nie von Bleipapier nachgewiesen werden. Bei directer Untersuchung zeigte sich, daſs die Leichen nach vier und acht Wochen noch kleine Mengen Phosphor als solchen, nach zwölf Wochen nur noch wenig in Form von phosphoriger Säure, nach fünfzehn Wochen indeſs nur Phosphorsäure enthielten.

Ein Anonymus (3) giebt die Uebersetzung der von Fischer und Müller (4) mitgetheilten Versuche, welche die Bestimmung der Zeitdauer, während welcher sich *Phosphor in Leichen* nachweisen läſst, zum Zweck haben.

Nach E. Polacci (5) vermag *Phosphor*, insbesondere die

(1) Dingl. pol. J. **220**, 384. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 57. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 1004. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 57. — (5) N. Rep. Pharm. **25**, 441.

amorphe Modification, jods. Salze augenblicklich zu reduciren. Das Reductionsproduct wird sofort in Jod und Wasser zerlegt.

Nach A. Vogel (1) läfst sich die *Verdampfung des Phosphors* leicht verhindern und diefs in folgender Weise demonstriren. Ein mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff benetztes Papier wird, während es lebhaft dampft, also nach dem Verdunsten des meisten Schwefelkohlenstoffs, in eine Glocke gebracht, auf deren Boden sich ein Papier befindet, welches mit Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Bergamotteöl, Latschenöl u. s. w. befeuchtet ist. Das Verdampfen hört momentan auf. Sowie dann das Phosphorpapier an die Luft gebracht wird, entzündet es sich sofort.

Nach F. Selmi (2) gewinnt man bei der Destillation von faulendem Hirn, jedoch nicht von anderen Leichentheilen ein *phosphorhaltiges Destillat*. In dem letzteren befinden sich aufserdem beträchtliche Mengen *Trimethylamin* und eine Substanz, welche sich beim Erwärmen mit Salpetersäure tief-violett, roth, orange und zuletzt gelb färbt. Selmi hält dieselbe für ein Zersetzungsproduct einer complicirteren phosphaminartigen Substanz.

T. A. Cairns (3) prüft die Molybdänsäuremethode, welche bei der *Bestimmung des Phosphors in Roheisen* meistens angewendet wird, auf ihre Genauigkeit. Die von Ihm gewonnenen Resultate lassen die Exactheit der Methode erkennen.

A. H. Chester (4) prüft die von R. Warington (5) zur *Bestimmung der Phosphorsäure* in Knochen vorgeschlagene sogenannte „Citronensäuremethode" auf ihre Brauchbarkeit und giebt einige Abänderungen, bei deren Befolgung besonders scharfe Werthe erhalten werden.

A. H. Allen (6) berichtet über die von einem Comité gesammelten Methoden, welche *zur Bestimmung der Phosphor-*

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 438. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1127 (Corresp.). — (3) Am. Chemist **7**, 215. — (4) Am. Chemist **6**, 281; Chem. News **33**, 255. — (5) Jahresber. f. 1871, 903. — (6) Rep. Br. Assoc. 1875, (1. Abth.), 24.

säure und des Kalis, welche in Handelsproducten vorkommen, dienen.

R. Maly und F. Hinteregger (1) beschreiben ein recht befriedigendes Verfahren zur acidimetrischen Bestimmung der *Phosphorsäure* und der Alkalimenge, welche einem löslichen Alkaliphosphatgemische noch fehlt bis zur Bildung des Trinatriumphosphats Na_3PO_4. Die Methode ist namentlich anwendbar bei freier Phosphorsäure und phosphors. Alkalien, während Salze schwerer Metalle nicht zugegen sein dürfen. Zur Ausführung ist es nothwendig, die Phosphorsäure in unlöslicher Form aus der Flüssigkeit abzuscheiden. Dieses geschieht einfach durch Zufügen von anfangs überschüssiger Natronlauge, so dafs in jedem Falle Trinatriumphosphat gebildet wird und später Chlorbaryum. Dadurch wird die Phosphorsäure als ganz unlösliches phosphors. Baryum entfernt und es ist nur nothwendig, den Ueberschufs des zugefügten Alkalis zurückzutitriren. Dieses geschieht mit Normalsalzsäure, unter Anwendung von Corallin als Indicator. Die Flüssigkeit mufs immer heifs gehalten werden, doch ist die vorherige Entfernung des Baryumphosphats durch Filtriren nicht nothwendig.

Nach E. H. Jenkins (2) läfst sich die *Phosphorsäure* auch bei Gegenwart von Kieselsäure und viel Salmiak in der Form von phosphormolybdäns. Ammoniak abscheiden und findet sich unter gewöhnlichen Bedingungen dem Niederschlage keine Kieselsäure beigemengt.

A. Belohoubek (3) berichtet über eine neue Methode zur *mafsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure*, welche begründet ist auf die Eigenschaft derselben, aus ihren mit Essigsäure angesäuerten Alkalilösungen durch essigs. Uranyl als phosphors. Uranyl vollkommen abgeschieden zu werden und auf die Reductionsfähigkeit dieser Verbindung in das entsprechende Uranoxydulphosphat. Durch Titration der sauren Lösung dieses

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 417. — (2) J. pr. Chem. [2] **13**, 237. — (3) Böhm. Ges. Ber. 1876, Heft 4.

Körpers mit einer Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt erfährt man die Menge des vorhandenen Urans und kann daraus die entsprechende Quantität Phosphorsäure berechnen.

E. H. Jenkins (1) zeigt, dafs zur Erlangung genauer Resultate bei der *Bestimmung der Phosphorsäure* mit molybdäns. Ammonium die vorherige Abscheidung etwa beigemengter Kieselsäure nicht nothwendig ist.

Nach F. Selmi (2) erkennt man geringe Mengen *freier Phosphorsäure*, wenn man einen mit der zu prüfenden Flüssigkeit benetzten ringförmigen Platindraht in eine farblose brennende Wasserstoffflamme nahe der Ausflufsöffnung bringt. Sofort tritt die grüne Phosphorflamme auf. Die Gegenwart von Natronsalzen verhindert die Reaction, bei metallischen oder erdalkalischen Phosphaten tritt sie nach Benetzung mit Schwefelsäure ein.

R. C. Woodcock (3) entwirft Tabellen, welche die Umrechnung der bei der *Analyse von Superphosphaten* gefundenen Werthe gestattet.

Nach E. Erlenmeyer (4) löst sich ein Gewichtstheil saurer *phosphors. Kalk* (5) $CaH_4(PO_4)_2 + H_2O$ erst in 700 Gewichtstheilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Salz wird durch wenig Wasser mehr oder weniger in freie Phosphorsäure und in sich abscheidendes, unlösliches Dicalciumphosphat $CaHPO_4 + 2 H_2O$ gespalten. Die Märcker'sche (6) Extraction der Phosphorsäure aus Superphosphaten kann demnach nur bei Gegenwart einer hinreichenden Menge freier Phosphorsäure genaue Resultate geben, da wenn diese Säure das saure Phosphat nicht begleitet, bis 8 Proc. Phosphorsäure in der Form des Dicalciumphosphats unlöslich werden können. Bei den bisherigen Digestionsmethoden der Superphosphate, welche keine freie Phosphorsäure enthalten, lassen sich nur

(1) Sill. Am. J. [3] **11**, 204. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 34; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 344 (Corresp.). — (3) Chem. News **34**, 221. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber 1876, 1839. — (5) Jahresber. f. 1857, 145. — (6) Jahresber. f. 1873, 919.

dann genaue Resultate gewinnen, wenn die zur Digestion angewendete Wassermenge mindestens das 700-fache Gewicht des gegebenen sauren Phosphats beträgt.

B. W. Gerland (1) modificirt die bekannte Oxalsäuremethode, welche bei der *Analyse von Phosphoriten* Anwendung findet, auf Grund der Thatsache, dafs die Gegenwart von Oxalsäure das Ausfällen von Eisen- resp. Thonerdephosphaten mittelst essigs. Alkalien verhindert. Er entfernt somit einige Nachtheile, mit welcher die Ausführung der Methode bisher behaftet war. Diese erfolgt am besten in folgender Weise. Die abgewogene Probe wird in Salz- oder Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit so weit möglich neutralisirt, doch so, dafs kein bleibender Niederschlag entsteht, dann gekocht und ein kleiner Ueberschufs eines oxals. Salzes zugefügt. Hierauf wird essigs. Natron oder Ammonium zur Flüssigkeit gefügt und diese vom Feuer entfernt. Beim Erkalten scheidet sich aller Kalk in Form eines dichten Pulvers als Oxalat ab. Aus dem Filtrat entfernt man Eisen und Thonerde am besten durch Fällen mit Schwefelammonium in gelinder Wärme. Dem Niederschlag, welcher aus Schwefeleisen und phosphors. Thonerde besteht, haftet hartnäckig Kieselsäure an. Seine weitere Bestimmung erfolgt nach der Molybdänsäuremethode.

F. Stolba (2) verkürzt die Bestimmungen der *Phosphorsäure*, *Arsensäure* oder *Magnesia*, welche in der Form von pyrophosphors. oder pyroarsens. Magnesia geschehen, bedeutend durch Anwendung der Titration. Die Phosphorsäure z. B. wird in bekannter Weise als pyrophosphors. Ammoniakmagnesia abgeschieden, der Niederschlag vollkommen und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen, hierauf sammt dem Filter in einen Kolben gebracht, in 100 cbcm suspendirt und mit Normalsäure titrirt. Als Indicator dient Carmintinctur. Das Ende der Reaction wird an dem Eintreten der bleibenden sauren Reaction erkannt.

(1) Chem. News **33**, 133. — (2) Böhm. Ges. Ber. 1876.

A. Gautier (1) zerstört bei der *toxicologischen Bestimmung des Arsens* die organischen Substanzen in folgender Weise. 100 g in Stücke geschnittener Substanz werden in einer etwa 5 bis 600 cbcm haltenden Porcellanschale zunächst mit 30 g Salpetersäure erwärmt, später 6 g reine Schwefelsäure und nachdem die Temperatur so hoch gesteigert worden ist, dafs sich die letztere Säure zu verflüchtigen beginnt, von Neuem 15 g Salpetersäure zugefügt und nochmals so lange erwärmt, bis Schwefelsäuredämpfe zum Vorschein kommen. Die organischen Materien werden in Folge dieses Verfahrens vollkommen verkohlt. Die Kohle wird gepulvert und mit kochendem Wasser ausgezogen. Zum Filtrat werden einige Tropfen der Lösung von saurem schwefligs. Natron gefügt und alsdann Schwefelwasserstoff hineingeleitet. Die Fällung wird in geeigneter Weise behandelt, damit sie in den Marsh'schen Apparat eingebracht werden kann. Gautier bespricht die Fehlerquellen der von Wöhler und Siebold (2), Danger und Flandin (3), Jacquelain (4), Fresenius und von v. Babo (5) (Duflos und Millon) gegebenen Methoden, sowie die Verlustquellen, welche den Modificationen des Orfila'schen Vorschlags (Filhol) (6) und des von Malaguti und Sarzeaud (Béchamp) (7) gegebenen Verfahrens anhaften. Was die Anwendung des Marsh'schen Apparates anlangt, so ist es von Wichtigkeit, dafs die verwendete Schwefelsäure keine Salzsäure enthält. Die Wasserstoffentwickelung mufs eine lang andauernde sein, besonders in den Fällen, in welchen das Arsen nur spurenweise vorhanden ist. Es ist fehlerhaft, die Wasserstoffentwicklung durch die Benutzung von Kupfersulfat unterstützen zu wollen, während Platinchlorid zu dem gleichen Zweck, selbst bei Gegenwart von kleinen Mengen organischer Substanzen, ohne Nachtheil verwendet werden kann. Entgegen der Ansicht vieler Chemiker, ins-

(1) Ann. chim. phys. [5] **8**, 384. — (2) Jahresber. f. 1849, 586. — (3) Verkohlung mittelst Schwefelsäure. — (4) 1843; Behandlung mit Chlor. — (5) Ann. Chem. Pharm. **49**, 308. — (6) 1839; Zerstörung durch Salpetersäure. — (7) Jahresber. f. 1853, 664.

besondere von Dragendorff (1), läfst sich alles Arsen in der Form von Arsenwasserstoff gewinnen. Die durch Fresenius und durch von Babo vorgeschlagene Methode, das Arsen aus seinen Schwefel- resp. Sauerstoffverbindungen durch Erhitzen mit Cyankalium und kohlens. Alkali zu reduciren, besitzt nach Gautier vielerlei Fehlerquellen und steht selbst der Marsh'schen Methode nach, da sie in der Behandlung viel schwieriger ist und mehr Zeit wie diese in Anspruch nimmt.

Crommydis (2) theilt eine Reihe Resultate mit, aus welchen sich die Genauigkeit erkennen läfst, mit welcher kleine Mengen *Arsen*, die in mineralischen oder organischen Substanzen enthalten sind, bestimmt werden können.

P. Champion und H. Pellet (3) bestimmen das *Arsen* auf mafsanalytische Weise. Das in der Form von Schwefelarsen gegebene Metall wird in Ammoniak gelöst, die Lösung mit Essigsäure abgesättigt und das Arsen mit Jodlösung, unter Anwendung von Stärkekleister als Indicator titrirt. Das zum Bläuen der Stärke nothwendige überschüssige Jod wird durch einen Controlversuch bestimmt. Die Anwendbarkeit der Methode wird beispielsweise bezüglich der Bestimmung des Arsens in Eisenerzen gezeigt.

Ed. Jackson (4) überreichte der französischen Academie eine Note über die *Bestimmung des Arsens* in gerichtlichen Untersuchungen und in Mineralwässern.

E. W. Davy (5) behandelt zum Nachweise von *Arsen* die zu untersuchende Substanz, welche bestehen kann aus Arsen, arseniger Säure, Schwefelarsen, Arseniaten, selbst Tapeten u. s. w. nach dem Uebergiefsen mit Wasser mit Natriumamalgam. Ist Arsen zugegen, so wird ein mit Silbersolution befeuchteter Papierstreifen durch das entwickelte Gas sofort geschwärzt. Antimon zeigt ein ähnliches Verhalten. Antimonwasserstoff entweicht indessen aus alkalischen Lösungen nur

(1) In einer besonderen Broschüre „Traité de Chimie médicale" **1**, 299. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 348. — (3) Bull. soc. chim. [2] **26**, 541. — (4) Compt. rend. **82**, 1307. — (5) Chem. News **33**, 58; Am. Chemist 1876, 305.

spurenweise, leichter aus sauren. Die von beiden Hydrüren erzeugten Niederschläge lassen sich leicht unterscheiden.

P. Muir (1) beschreibt eine *volumetrische Bestimmungsmethode des Wismuths*. Dieselbe beruht auf der Bildung der bekannten Niederschläge, welche von neutralem oder saurem chromsaurem Kali in warmen, fast neutralen Lösungen von salpetersaurem Wismuth hervorgebracht werden. Das Ende der Reaction erfährt man durch Silberlösung. Da die Zusammensetzung der Niederschläge (chromsaures Kali soll eine Fällung von der Formel $3 Bi_2O_3, 2 CrO_3$, Kaliumdichromat eine solche von der Zusammensetzung $Bi_2O_3, 2 CrO_3$ hervorbringen) nicht hinreichend sicher festzustellen ist, ihre Bildung auch immer durch einen Ueberschufs der Chromate bewirkt werden mufs, so ist bei der Berechnung der Daten nicht von einer normalen Chromflüssigkeit, sondern von einer normalen, möglichst neutralen Wismuthlösung auszugehen und nach dieser die Normallösung von chroms. Salz zu stellen. Saures chromsaures Kali ist zur Bestimmung am geeignetsten. Salzsäure, Kupfer, Arsen oder Kalk dürfen in den zu prüfenden Flüssigkeiten nicht enthalten sein.

S. Kern (2) bestimmt die *Bestandtheile der Stein- und Braunkohlen* in folgender Weise. Drei Gramm des feinen Pulvers werden in einen Porcellantiegel und dieser in ein mit einer Sandschicht beschicktes und mit einem Uhrglas bedecktes Becherglas gebracht. Der durch Erhitzen auf 110° bewirkte Gewichtsverlust ist als Wasser zu berechnen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs erfolgt durch Verbrennung mit chromsaurem Blei, des calorischen Werthes und der Asche nach bekannten Methoden. Die Menge des Schwefels erfährt man durch Oxydation von einem Gramm Kohlenpulver mit 15 cbcm Salzsäure und 5 cbcm Salpetersäure und Bestimmung der erzeugten Schwefelsäure.

(1) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 7; Chem. Soc. J. 1876, **1**, 488. — (2) Chem. News **34**, 283.

V. Eggertz (1) hebt hervor, daſs die von Ihm schon vor zehn Jahren beschriebenen beiden Methoden (2) zur *Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen*, wenn geeignete Vorsichtsmaſsregeln eingehalten werden, sehr genaue Resultate liefern. Damit Seine gewichtsanalytische Methode scharfe Resultate liefere, muſs das Auflösen des Eisens in Jod langsam erfolgen, was am besten durch Aufstreuen des Eisenpulvers geschieht und muſs der Kohlenstoff enthaltende Rückstand sorgfältig getrocknet und gewogen werden. Der bei 100° getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $C_{80}J + 20 H_2O$. Damit die colorimetrische Methode zu genauen Resultaten führe, muſs das Auflösen des Eisens in Salpetersäure bei 80° auf dem Wasserbade und nicht im Licht vorgenommen, die Lösung alsbald von dem Wasserbade entfernt und im Dunkeln aufbewahrt werden. Die als Maſsstab dienenden Normallösungen müssen aus Stahl von genau bekanntem Kohlenstoffgehalt dargestellt worden sein.

P. Claesson (3) verwendet *Barythydrat zur Absorption von Kohlensäure* und erzielt gute Resultate. Das Reagens wird bereitet durch Erhitzen von Barythydrat, bis dasselbe in eine trockene Masse verwandelt ist. Diese wird in bohnengroſse Stücke zerschlagen, von welchen jedes einzelne mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet wird.

Nach W. J. Land (4) liegt bei den üblichen *Bestimmungsmethoden der Kohlensäure*, welche auf der Zersetzung der Carbonate mittelst stärkerer Säuren in der Hitze beruhen, eine Fehlerquelle darin, daſs, um die letzten Spuren Kohlensäure wegzutreiben, zuletzt gekocht werden muſs, bei welchem Verfahren leicht Antheile der stärkerer Süuren mit den Wasserdämpfen übergerissen werden. Diese Fehlerquelle läſst sich nach Ihm durch Eintragen von Paraffin in den Entbindungskolben vollkommen umgehen. In die mit dem Apparat verbundene Trockenröhre werden zweckmäſsig Bimssteinstücke, welche mit einer

(1) Am. Chemist 6, 348. — (2) Jahresber. f. 1863, 690. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 175. — (4) Am. Chemist 7, 125.

Frauenhofer'sche D Linie mit 50 markirt ist (Roscoe), ausgedrückt wird durch die Zahlen : 1 Linie 63 bis 66, breit und ausgesprochen grün, 2 Linie 77 bis 80 grün, 3 Linie 89 bis 92 nicht hervortretend grün, 4 Linie 104 bis 105 unbestimmt grüne nicht scharfe Linie, doch zeitweilig aufleuchtend. Iles hält die Reaction für die Folge der Bildung eines Borsäureäthers und gewinnt in der That die erwähnte Flammenfärbung beim Einbringen eines durch Erhitzen von Glycerin mit Borsäure erhaltenen Destillats in die Flamme.

P. Casamajor (1) bestimmt das *Kali* titrimetrisch in der Form von saurem weinsaurem Kali. Die Methode eignet sich namentlich für technische Zwecke. Um das Salz sicherer abzuscheiden wird die Flüssigkeit mit Alkohol versetzt, so daſs sie etwa zu 60 Proc. daraus besteht. Sollte das Kali an starke anorganische Säuren gebunden sein, so wird eine überschüssige Quantität von essigsaurem Natron zugefügt. Ueberhaupt ist die Gegenwart von Natronsalzen kein Hinderniſs zur Erlangung von guten Resultaten. Das saure weinsaure Kali läſst sich auch gewichtsanalytisch, aber mit geringerem Vortheil bestimmen.

M. Kretschy (2) berichtet über eine vergleichende Untersuchung der directen und indirecten *Bestimmungsmethoden der Alkalien.* Direct wurde das Alkaligemisch mittelst Platinchlorid, indirect durch Ueberführung der Chloride in Sulfate, durch die Methode der Schwefelsäure- und der Chlorbestimmung analysirt Die Bestimmungen durch Ueberführung der Chloride in Sulfate, welche in einem eigens construirten Luftbade vorgenommen wurden, zeigen, daſs der Fehler im Allgemeinen innerhalb der Atomgewichtsdifferenzen liegt, aber demungeachtet bei der Umrechnung in Chlorkalium, dessen Menge um 20 Proc. verfehlen kann. Bestimmt man die Schwefelsäure in dem Salzgemische und berechnet aus deren Menge den Gehalt des Gemisches an den einzelnen Bestandtheilen, so zeigt sich, daſs nur dann an-

(1) Am. Chemist 7, 83; Chem. News 34, 231 und 242. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 37.

nähernd genaue Resultate gewonnen werden, wenn eine hinreichende Quantität Salz mit bedeutend überwiegendem Natrongehalt gegeben ist. Viel zutreffendere Resultate ergiebt die Bestimmungsmethode des Chlors in Form von Chlorsilber. Die directe Methode giebt zutreffende Resultate, wenn das Chlorkalium in einer Menge von 0·003 bis 0·120 g gegeben ist. Schärfer sind dieselben, wenn das durch Glühen des Kaliumplatinchlorids entstandene Chlorkalium ausgewaschen, die Lösung eingedampft und der Rückstand gewogen wird. Ist derart die Kalimenge genau bestimmt, so gewinnt man bei Anwendung der Chlormethode einen scharfen Werth für das Natron. Sind den Chloralkalien Spuren von Chlormagnesium beigemengt, so sind sie während einer Stunde bei Dunkelrothgluth zu glühen, damit dieses in Magnesia umgewandelt wird.

A. Favre (1) beschreibt die bekannte *alkalimetrische Methode* in ihrer Anwendung auf Aetznatron, kohlensaures Natron, Schwefelnatrium und Natriumsulfit.

A. Carnot (2) benutzt zum *Nachweis* kleiner Mengen *Kali* in Gemengen die alkoholische Lösung eines Gemisches von einem Theil basisch-salpetersaurem Wismuth, aufgelöst in wenigen Tropfen Salzsäure, und ungefähr zwei Theilen (1 : $1^1/_4$) krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron. Diese Flüssigkeit giebt mit Kalisalzlösungen einen gelben Niederschlag und färbt ungelöste Kalisalze gelb. Die Reaction ist eine sehr scharfe und zahlreicher Anwendungen fähig. Baryt und Strontian müssen natürlich erst aus den zu prüfenden Lösungen entfernt werden. Zur quantitativen *Bestimmung des Kalis* eignet sich die Methode besonders bei Nitraten und Chloriden. Sulfate sind zuerst in Chloride überzuführen. Zur Ausführung der Analyse wird die Kali enthaltende Flüssigkeit stark eingeengt und zu derselben auf einen Theil vermutheten Kalis zwei Theile Wismuth resp. $2^1/_2$ Thl. basisch-salpetersaures Wismuth

(1) Monit. scientif. [3] **6**, 970. — (2) Chem. News **34**, 85; Compt. rend. **83**, 390.

und 7 Theile krystallisirtes unterschwefligsaures Natron gefügt, rasch umgerührt und 250 cbcm concentrirten Alkohols zugegossen. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wird der auf dem Boden des Gefäſses ruhende gelbe Niederschlag filtrirt und sorgfältig mit Alkohol ausgewaschen. Durch Ueberführung und Bestimmung des in dem Niederschlag befindlichen Wismuths in der Form von Schwefelwismuth läſst sich das Kali indirect bestimmen. Die Methode giebt gute Resultate bei Gegenwart von Natron, Lithion, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisen.

R. Fresenius (1) beschreibt die Methode, welche Er bei der Bestimmung der geringen *Verunreinigungen* des *Salpeters*, wenn derselbe keine Schwefelsäure enthält, anwendet. Den Wassergehalt erfährt man durch Erhitzen des Salpeters im Platintiegel bis zum beginnenden Schmelzen. Alsdann werden 100 g Salpeter in heiſsem Wasser gelöst, der etwa bleibende Rückstand auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filter gesammelt und sein Gewicht bestimmt, das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor im Dunkeln als Chlorsilber abgeschieden. Was die Bestimmung des Kalks, der Magnesia und des Natrons anlangt, so dienen dazu die bekannten Methoden, nachdem man aus der concentrirten wässerigen Lösung der Salze mit Hülfe von 96 Proc. Alkohol den gröſsten Theil des Salpeters abgeschieden hat.

M. Lepage (2) benutzt die Löslichkeit des *Jodkaliums* in 92 procentigem Alkohol im Verhältniſs von 1 zu 12, um dasselbe auf seine Reinheit zu prüfen, da die Kalisalze der Kohlensäure, Jodsäure, Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in Alkohol fast unlöslich sind. Zu dem Ende entnimmt man einer Menge von 50 bis 60 g vollkommen trockenen Jodids 4 g, bringt dieselben in eine Flasche und läſst sie während 24 Stunden unter öfterem Schütteln in Berührung mit 55 g Alkohol. Die beigemengten Verunreinigungen bleiben zurück und werden in bekannter Weise erkannt.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 65. — (2) Pharm. J. Trans. [3] 6, 1005.

Nach R. Godeffroy (1) sind das *Cäsium- und Rubidiumsalz der Silicowolframsäure* in Wasser schwer lösliche weiße Niederschläge, welche sich in alkohol- und salzsäurehaltigem Wasser fast nicht lösen. Das Cäsiumsalz löst sich in ziemlicher Menge in ammoniakalischem Wasser, das Rubidiumsalz ist darin sogar leicht löslich. Die bei 100° getrockneten Salze besitzen die Zusammensetzung $Cs_8SiW_{12}O_{42}$ und $Rb_8SiW_{12}O_{42}$. Zur Analyse werden die Lösungen der Salze mit salpeters. Quecksilberoxydul gekocht, wodurch die Abscheidung des unlöslichen silicowolframs. Quecksilberoxyduls erfolgt. Die Salze des Cäsiums und Rubidiums mit einfachen Säuren sind in Wasser bedeutend leichter löslich als die entsprechenden Salze der anderen Alkalien. Ein umgekehrtes Verhältniß findet sich in der Löslichkeit der Salze mit complicirter zusammengesetzten Säuren, wie sich aus einer aufgestellten Tabelle ersehen läßt.

E. J. Chapman (2) berichtet über die Eigenschaften, welche das *Thallium* beim Erhitzen im geschlossenen und im offenen Rohr sowie auf Kohle zeigt. Die Thalliumsalze liefern beim Schmelzen mit Borax und Phosphorsalz farblose Gläser, welche bei kurzem Verweilen in der Reductionsflamme grau und opak werden.

Nach F. Sachs (3) ist es erforderlich für die Bestimmung des *Gypsgehaltes* in Knochenkohlen, vorhandene freie Salzsäure abzustumpfen, da sie lösend auf Baryumsulfat wirkt.

C. Bernard und L. Ehrmann (4) trennen *Kalk und Magnesia* mit Hülfe von Zuckerlösungen. Ersterer bleibt gelöst, letztere wird vollkommen gefällt. Dieses eigenthümliche Verhalten der Magnesia, des Magnesiumhydroxyds und der Magnesiasalze wird mit großem Vortheil zur Klärung des Zuckersaftes benutzt.

P. Schweitzer (5) prüft die *Bestimmungsmethoden des Baryums* in der Form des Sulfats, Chromats, Carbonats oder

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1363. — (2) Phil. Mag. [5] **1**, 397. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 400. — (4) Compt. rend. **82**, 1239. — (5) Catalogue of the University of the State of Missouri 1876.

des kieselfluorwasserstoffs. Salzes. Es bedingt einen Unterschied in den Resultaten, ob die Schwefelsäure zum Chlorbaryum gefügt wird oder die Fällung in umgekehrter Weise erfolgt, ob die Lösung aufser Chlorbaryum noch andere und welche Salze enthält. Gleiche Einflüsse machen sich geltend, wenn die Fällung durch Sulfatlösungen erfolgt oder die letzteren niedergeschlagen werden. Schweitzer beschreibt alsdann Reinigungsmethoden des schwefels. Baryts, seine Löslichkeit in reinem und angesäuertem Wasser und sein specifisches Gewicht. Das letztere schwankt in gewissen Grenzen. Die höchste Zahl, welche dafür erhalten wurde, war 4·4881, während G. Rose das specifische Gewicht des krystallisirten Schwerspaths zu 4·4864 bestimmte. Aehnliche Erscheinungen wie bei der Fällung des Sulfats treten auch bei der Bestimmung des Baryums als Carbonat ein, doch hält der am besten aus heifsen Lösungen gefällte Niederschlag die Verunreinigungen nicht so hartnäckig zurück. Das Baryumcarbonat ist wegen seiner beträchtlichen Löslichkeit in Wasser mit einem Gemenge von Ammoniak und kohlens. Ammoniak zu waschen. Als höchste Zahl für sein specifisches Gewicht (schwach geglüht) wurde 4·2811 gefunden. Die Bestimmungsweise des Baryums in Form des Chromats ist weniger zweckmäfsig, weil dieses Salz schon in sehr verdünnten sauren Flüssigkeiten, selbst Essigsäure und Chromsäure löslich ist. Diese Schwierigkeit tritt aber nicht ein bei Anwendung von Kaliumdichromat als Fällungsmittel neutraler oder ammoniakalischer Lösungen. Die Bestimmung erfolgt in heifsen Flüssigkeiten. Die Löslichkeit des Baryumchromats in Wasser schwankt, je nachdem es frisch gefällt oder geglüht ist zwischen 1 : 87000 und 1 : 160000. Am wenigsten genau ist die Bestimmung des Baryums als kieselfluorwasserstoffs. oder oxals. Salz.

F. Anthon (1) benutzt die verschiedenen specifischen Gewichte, welche gleichprocentische wässerige Lösungen von *Bittersalz* und *Glaubersalz* besitzen, zum Nachweise des letzteren Salzes in damit verfälschtem Bittersalz.

(1) Dingl. pol. J. **220**, 467.

L. Legler (1) beschreibt eine Methode, welche die maſsanalytische *Bestimmung* der im *Brunnenwasser* neben Kalk vorhandenen kleinen Mengen *Magnesia* gestattet und welche beruht auf der Fällbarkeit ihrer löslichen Salze durch Natron- oder Kalilauge und auf der Unlöslichkeit ihres Hydrats in neutralen oxals. Alkalien. Da die Analyse nur in vollkommen kohlensäurefreien Wässern gelingt, so vereinigt man damit gleichzeitig die Bestimmung des vorhandenen sauren kohlens. Kalks.

G. Merz (2) bestimmt den Gehalt der *schwefels. Thonerde* und der *Thonerdealaune* an Thonerde durch Titration mit Normalalkali bis zum Vorwalten einer schwach alkalischen Reaction. Als Indicator dient Corallin. Durch das Verfahren wird dem Thonerdesulfat $^{23}/_{24}$ seines Säuregehaltes entzogen und ein Niederschlag gebildet, welcher auf 8 Mol. Thonerde 1 Mol. Schwefelsäure enthält. Haftet den Salzen, wie dieſs häufig der Fall ist, freie Säure an, so wird diese zunächst mit Anwendung einer sehr verdünnten Natronlösung und einer Blauholzabkochung als Indicator bestimmt. — Aehnliche Mittheilungen hat C. Willgerodt (3) gemacht.

H. W. Vogel (4) hat nun auch für die *Thonerde und die Magnesia* (5) eine empfindliche spectralanalytische Reaction gefunden, welche die Erkennung der kleinsten Mengen dieser Substanzen gestattet. Der Nachweis erfolgt durch die Beobachtung der verschiedenen Absorptionsspectren, welche reines oder mit Thonerde resp. Magnesia verbundenes Purpurin liefert. Die Magnesiareaction gleicht der Thonerdereaction in jeder Beziehung, ist indessen empfindlicher. Die Magnesiareaction verschwindet beim Ansäuern der Lösung mit Essigsäure sofort, die Thonerdereaction wird nur abgeschwächt. Ueberschüssige Weinsäure, Salpetersäure und Salzsäure lassen in beiden Fällen die Reaction nicht zur Geltung kommen. Die Reaction erscheint nach dem Neutralisiren der Flüssigkeit wieder.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 425. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 229. — (3) Daselbst **220**, 49. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1641. — (5) Jahresber. f. 1875, 125.

Eisensalze, Mangansalze, Thonsalze, Zinksalze, Alkalien und alkalische Erden geben keine Reaction. Vorhandene Eisen- oder Zinksalze löschen sogar die Thonerdereaction aus. Diese Stoffe sind daher aus den Lösungen zu entfernen. Die Reaction wird vortheilhaft angewendet bei Untersuchung von Pflanzen- resp. Thiersäften auf Spuren von Magnesia oder Thonerde. Die Farbe gefärbter Flüssigkeiten wird durch Chlor zerstört. Vogel hat an Seinem Taschenspectroskop eine Abänderung angebracht, welche die Beobachtung zweier Spectren, das des unveränderten Lichtes und das Absorptionsspectrum gestattet.

F. von Lepel (1) benutzt ebenfalls (siehe Vogel) die Spectralanalyse zur *Erkennung kleiner Mengen Magnesia und Thonerde.* Das sublimirte Purpurin ist zur Prüfung am geeignetsten. Die Reaction wird durch die Gegenwart von alkalischen Erden getrübt. Diese Substanzen müssen daher mit weins. Alkali entfernt werden.

Nach Thum (2) ist es zur Erlangung genauer Zahlen bei der Schaffner'schen *Zinkprobe* (3) durchaus erforderlich, daſs das Volum der ammoniakalischen Zinkflüssigkeit während der Titration, sowie die Art des Eisenoxydhydratzusatzes beachtet wird.

Mascazzini und Parodi (4) schlagen *Zink* auf electrolytischem Wege in compactem Zustande auf Platin nieder und benutzen dieſs Verhalten, analog dem Luckow'schen Verfahren (5), zur quantitativen Bestimmung des Zinks in Erzen.

Nach dem Tobler'schen (6) Verfahren erhält man bei der maſsanalytischen Bestimmung des *Zinks in Zinkerzen* genaue Resultate. Das Verfahren, wozu ein besonderer Apparat gehört, macht die Ausführung der Operationen unabhängiger von der Geschicklichkeit des Laboranten, beseitigt den Einwand, daſs die Eisen- und Kieselsäureniederschläge trotz des Auswaschens durch Adhäsion Zinkverluste bedingen, bietet absoluteUeberein-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1849. — (2) Dingl. pol. J. 221, 571. — (3) Jahresber. f. 1856, 745. — (4) Gazz. chim. ital. 1876, 537. — (5) Jahresber. f. 1865. 684. — (6) Dingl. pol. J. 222, 380.

stimmung betreffs der Beschaffenheit der Reagentien in den zu titrirenden Zinklösungen für die Erze und das ausgewogene Zink und vermeidet die Trennung von Blei.

H. Uelsmann (1) berichtet über die Bestimmung von *Kohlenstoff*, *Silicium* und *Schwefel* im *Roheisen*. Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht durch Wägen der durch Oxydation gewonnenen Kohlensäure nach dem Verfahren von Ullgren (2). Den Apparat, in welchem die Oxydation vorgenommen wird, verbindet man zweckmäfsig mit einer abgekühlten Kugel. Die Operation wird unter Erwärmen bewirkt und die Kohlensäure durch Natronkalk gebunden. Die colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Methode von Eggertz (3) erweist sich in jeder Beziehung als unzulässig. Besonders hervorzuheben ist, dafs der Graphit schon mit Hülfe einer Finkener'schen Lampe vollkommen verbrannt werden kann.

W. Galbraith (4) findet folgende Modification eines bereits bekannten Verfahrens, den *Mangangehalt in Spiegeleisensorten* zu bestimmen, sehr empfehlenswerth. 1 g Spiegeleisen wird in Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. in einem runden Kolben gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und hierauf der Boden des Gefäfses zur schwachen Rothgluth erhitzt. Nach dem nur allmählich stattfindenden Abkühlen des Gefäfses bringt man eine abgewogene Quantität von schwefels. Eisenoxydulammoniak oder Eisenvitriol in dieselbe, fügt etwas verdünnte Salzsäure zu und erwärmt unter Umschütteln. Der Flascheninhalt ist bald gelöst und wird vor Luftzutritt zweckmäfsig durch Einlegen eines Stückes Marmor geschützt. Man titrirt nach erfolgter Auflösung das unoxydirt gebliebene Eisen zurück.

S. Peters (5) bestimmt das *Mangan in Eisen und Stahl* nach einer colorimetrischen Methode. 0·1 g des zu untersuchenden Stahls u. s. w. wird in 3 bis 4 cbcm Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. unter Kochen aufgelöst. Nach Hinzufügung von 0·2

(1) Dingl. pol. J. 220, 534. — (2) Jahresber. f. 1862, 557. — (3) Jahresber. f. 1868, 690. — (4) Chem. News 34, 47; Dingl. pol. J. 221, 448; Am. Chemist 6, 462. — (5) Dingl. pol. J. 221, 486; Chem. News 33, 35.

bis 0·3 g Bleisuperoxyd wird 2 bis 3 Minuten gekocht und das Ganze durch eine Asbestschicht filtrirt. Das Filtrat bringt man in eine Bürette und verdünnt es auf circa 50 bis 60 cbcm. Mit dieser Flüssigkeit wird eine Kaliumpermanganatlösung verglichen, von welcher 1 cbcm 0·01 g Mangan entspricht. Besitzen beide Flüssigkeiten denselben Farbenton, so hat man die erforderlichen Daten.

F. Valton und F. Gautier (1) berichten über die *Bestimmung des Eisens*, welches sich in Mineralien befindet, die durch Säuren schwer angreifbar sind.

Nach G. Campani (2) findet sich das *Mangan in Pflanzenaschen* meist in Form von Phosphat vor. Behandelt man solche Aschen erst mit Wasser und dann mit phosphorsäurefreier Salpetersäure, so bleibt nach dem Verdunsten der letzteren Lösung ein je nach der Menge des Mangans amethystfarbener oder violetter Rückstand. Die Empfindlichkeit der Reaction wird von Campani auf $^1/_{1000}$ geschätzt.

W. Dittmar (3) schliefst *Chromerze* durch Schmelzen mit einem Flufsmittel auf, welches bereitet wurde durch Schmelzen von 2 Thl. Boraxglas und 3 Thl. kohlens. Natronkali bis zum Austreiben aller Kohlensäure. Die Schmelze wird in Wasser gelöst und diese Lösung zur Reduction der Mangansäure mit etwas Alkohol gekocht. Die Lösung enthält chroms. Alkali, dessen Menge in geeigneter Weise bestimmt werden kann.

Nach R. Kayser (4) läfst sich *Chromeisenstein* leicht aufschliefsen, wenn man das feine, am besten geschlämmte Pulver mit 2 Thl. calcinirter Soda und 3 Thl. Kalkhydrat bei Rothgluth erhitzt.

A. Guyard (5) (H. Tamm) beobachtet einen beträchtlichen Unterschied der Löslichkeitsverhältnisse der frisch gefällten Sulfide von Nickel und Kobalt in Lösungen von Sulfocyan-

(1) Compt. rend. **82**, 1172. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 464. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 450. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 187. — (5) Chem. News **34**, 255; Bull. soc. chim. [2] **25**, 519.

alkalien. Da sich das Kobaltsulfid indessen in der erwärmten Lösung ebenfalls nach und nach löst, so ist die Thatsache nicht von Bedeutung für die quantitative Analyse. Frisch gefälltes Schwefelnickel löst sich indeſs sehr leicht in sehr verdünnten Lösungen der Cyanalkalien, Schwefelkobalt dagegen nicht; ein Verhalten, welches zur *quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt* mit Vortheil benutzt werden kann. Dazu werden die frisch gefällten Sulfide in Wasser suspendirt und ein kleiner Ueberschuſs einer sehr verdünnten Cyankaliumlösung zugefügt. Alles Nickel geht in Lösung und wird aus derselben mittelst verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure als Cyanid gefällt. Das Schwefelkobalt ist nach dem Filtriren und Auswaschen vollkommen rein.

F. Wrightson (1) benutzt die elektrolytische Methode *zur quantitativen Bestimmung und Trennung gelöster Metalle.* Verdünnte salpeters. Kupferlösungen geben scharfe Resultate, wenn man nach Beendigung der Metallausscheidung die saure Flüssigkeit mit einem Heber entfernt und durch Wasser ersetzt, ohne jedoch hierbei den Strom zu unterbrechen. Zu genauen Resultaten führt die Methode bei ammoniakalischen Nickellösungen, wenn dieselben Vorsichtsmaſsregeln eingehalten werden. Sind Kupfer und Nickel gemengt in Lösung, so lassen sie sich durch eine combinirte Methode nicht allein trennen, sondern auch ziemlich scharf bestimmen. Cadmium und Zink lassen sich nicht bestimmen, da sie durch Herstellung einer Leitung den Strom wirkungslos machen. In scharfer Weise läſst sich aber Kobalt bestimmen. Befindet sich ein Gemenge von Nickel und Kobalt in Lösung, so werden die Metalle, wie es scheint, im Verhältnisse von 2 Nickel auf 3 Kobalt abgeschieden.

P. Muir (2) beschreibt eine Abänderung der von Wanklyn (3) zur Bestimmung in Lösung befindlicher kleiner Mengen *Kupfer und Blei* angegebenen Methode. Die Farbentöne wer-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 297. — (2) Chem. News **33**, 11. — (3) Jahresber. f. 1869, 880.

den in graden Cylindern und nicht in weifsen Porcellanschalen verglichen. Mit Anwendung dieser Methode kann mit Leichtigkeit 1 Thl. Kupfer in 2000000 Thl., 1 Thl. Blei in 1000000 Thl. Wasser nachgewiesen werden.

M. W. Iles (1) trennt *Kupfer, Cadmium und Wismuth* nach folgendem Verfahren. Zu der schwach sauren Lösung der Metalle wird ein geringer Ueberschufs von Kaliumferricyanid und Cyankalium gefügt und gelinde erwärmt. Nur Kupfer und Cadmium gehen in Lösung, das Wismuth bleibt als weifser flockiger Rückstand. Die Lösung wird in zwei Portionen getheilt und zur einen wenige Tropfen Ammoniak und Schwefelwasserstoff, zur anderen verdünnte Salzsäure gefügt. Entsteht im ersten Fall ein gelber Niederschlag, so war Cadmium, im zweiten eine braune Fällung, so war Kupfer zugegen.

Nach R. Fresenius (2) schwankt der *Kupfergehalt des Cementkupfers* nach der physikalischen Beschaffenheit desselben und lassen sich nur mit Berücksichtigung dieses Umstandes bei der Analyse genaue Resultate gewinnen.

Nach S. Kern (3) läfst sich *Uran* durch die Löslichkeit des Uranferrocyanids in verdünnter Salzsäure leicht von Kupfer unterscheiden. Diese Lösung färbt sich beim Kochen mit wenigen Tropfen Salpetersäure grün. Kupferferrocyanid löst sich nicht in verdünnten Säuren. Zur Absorption von *Sauerstoff* läfst sich eine jederzeit leicht frisch zu bereitende Lösung von Kupferoxydul in Ammoniak mit Vortheil benutzen.

R. T. Thomson (4) prüft den Einflufs, welchen die Gegenwart fremder Metalle bei der *Kupferbestimmung* mit Cyankalium ausübt und legt die Resultate tabellarisch geordnet dar. In den untersuchten Proben waren die Mengen Ammoniak und Chlorammonium zum Theil constant, zum Theil variabel. Aufserdem wurde die Einwirkung von salpeters. Ammoniak in derselben Richtung untersucht.

(1) Am. Chemist **6**, 407; Chem. News **34**, 16. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 63. — (3) Chem. News **33**, 5. — (4) Chem. News **33**, 152.

J. Roskell (1) bestreitet die Angaben von A. Mahony (2), welcher vermuthete, daſs die Anwesenheit von Kochsalz den beim Schmelzen der Kupfererze zum Zwecke der Cornish'schen Probe stattfindenden Verlust allein bedinge, findet vielmehr, daſs eine *Verflüchtigung von Kupfer* auch bei Abwesenheit irgend welchen Salzes stattfinde. Zahlreiche von Ihm ausgeführte Versuche mit Gemengen von Sulfiden und Carbonaten und genaue Bestimmung und Vergleichung des ursprünglichen mit dem im Regulus und in den Schlacken gefundenen Kupfergehaltes lehren dieſs unzweideutig.

H. B. Cornwall (3) empfiehlt das von v. Kobell (4) zum Nachweise von Wismuth angewendete Reagens, ein Gemenge von Jodkalium und Schwefel, auch zur Entdeckung des *Bleis*. Die groſse Flüchtigkeit des gelben Bleijodids (?) gestattet die Erkennung des Bleis selbst bei Gegenwart von Wismuth und anderen Metallen.

T. Fairley (5) benutzt Lösungen von unterchlorigs. Alkalien zur Ueberführung von *Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür*. Die Reaction verläuft glatt in siedender saurer Lösung. Mit demselben Reagens kann Blei von Quecksilber geschieden werden. Wird die Lösung auf irgend eine Weise neutralisirt und alsdann mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich auf Zusatz des unterchlorigs. Alkalis Bleisuperoxyd aus.

Nach Mittheilungen von W. A. Roſs (6) scheint es, daſs schmelzendes *Nickel* viel *Silber* aufzunehmen vermag, während schmelzendes Silber sich nicht mit Nickel verbindet. Dieses Verhalten beruht wohl auf der Verschiedenheit der Schmelztemperaturen.

A. H. Allen (7) bestimmt den *Goldgehalt der Goldbäder* durch rothes Bleioxyd. Die Flüssigkeit wird damit zur Trockne gebracht. Das Gold und ein Theil des Bleioxyds werden redu-

(1) Chem. News **33**, 77. — (2) Jahresber. f. 1872, 914. — (3) Chem. News **34**, 27; Am. Chemist **6**, 412. — (4) Jahresber. f. 1872, 915. — (5) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 42. — (6) Chem. News **34**, 150. — (7) Anal. **1**, 178.

cirt, ein anderer Theil Bleioxyd wird in das Cyanid verwandelt. Die Legirung von Gold und Blei wird getrennt und abgetrieben.

Nach Ch. M. Stillwell (1) findet sich sehr allgemein *Vanadinsäure* in *Hämatiten* und anderen *Eisenerzen* und zwar in um so gröſserer Menge, je mehr Titansäure darin enthalten ist. Das Vanadin läſst sich ziemlich leicht mit Hülfe des Löthrohrs erkennen, da es beim Schmelzen mit Borax in der Oxydationsflamme eine in der Hitze gelbe, beim Erkalten grüne Perle liefert. Die Perle wird in der Reductionsflamme braun, nach dem Erkalten grün. Bleibt die Perle in der Reductionsflamme farblos, so wird sie im Falle Vanadin gegenwärtig ist beim Entfernen aus der Flamme von einem Punkte aus braunroth. Diese Färbung verbreitetsich momentan durch die ganze Perle.

J. Walz (2) bespricht das Vorkommen des *Vanadins* in amerikanischen Erzen, Magneteisen und Gesteinen und findet, daſs das Metall, wenn auch spärlich, allgemein verbreitet ist. Meistens findet sich die Vanadinsäure vergesellschaftet mit Titansäure. Um das Vanadin qualitativ zu bestimmen schmilzt man das geschlämmte Erz mit trockenem kohlensaurem Natron und Schwefel und oxydirt das Schwefelvanadin zu Vanadinsäure. Wird die Vanadinsäure in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst und werden zur Flüssigkeit einige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von gelbem Blutlaugensalz gefügt, so färbt sich dieselbe intensiv grün. Die quantitative Bestimmung des Vanadins erfolgt aus dem Verlust, nachdem die beigemengte Titansäure sowie Kieselsäure durch Verdampfen der Lösung abgeschieden worden sind.

Nach H. Saint-Claire Deville und H. Debray (3) läſst sich die Analyse des *Rutheniums* und seiner *Legirungen* in folgender Weise ausführen. 0·5 g des Metalles werden in

(1) Am. Chemist 7, 41. — (2) Am. Chemist 6, 458. — (3) Compt. rend. 83, 930.

einem Goldtiegel mit 5 g kohlens. Kali und 2 g Salpeter bei Rothgluth geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und der Tiegel mit unterchlorigs. Natron ausgewaschen. Die Lösung bringt man in einen Glasballon, in dessen Hals zwei Glasröhren eingeschmolzen sind, von welchen die eine zum Zuleiten eines Chlorstromes dient, die andere die Verbindung herstellt mit einer Vorlage und als ein Destillationsrohr verwendet wird. In die Vorlage bringt man Kalilösung und verbindet dieselbe in geeigneter Weise mit einem zweiten Gefäſse, welches Alkohol enthält. Ist der Apparat hergerichtet, so leitet man einen nicht zu raschen Chlorstrom durch den Ballon und verjagt das Ruthenium in der Form von Rutheniumsäureanhydrid, indem man den ersteren auf 80° erwärmt. Bei vorsichtiger Operation läſst sich sämmtliches Ruthenium in der ersten Vorlage auffangen. Die Ruthensäure wird hierauf aus der alkalischen Lösung durch Alkohol in der Form von Ruthenoxyd abgeschieden. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, zunächst mit Wasser, dann mit verdünntem Ammoniak und endlich wieder mit Wasser gewaschen. Filter und Niederschlag werden mit Einhaltung gewisser Vorsichtsmaſsregeln geglüht und nach dem Verbrennen des ersteren das Ruthenoxyd mit Wasserstoff zu Metall reducirt. Dieses enthält meist etwas Alkali und muſs daher mit Wasser gewaschen werden. Auſserdem ist es häufig mit groſsen Mengen Kieselsäure verunreinigt. Die Legirungen des Rutheniums, welche von Säuren angegriffen werden, bringt man in Lösung, verjagt den Ueberschuſs der Säure und operirt alsdann wie angegeben.

Erkennung und Bestimmung organischer Substanzen.

Nach N. Sokoloff (1) ist das folgende Verfahren zum Nachweise der *Blausäure in Vergiftungsfällen* sehr zu empfehlen.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1023 u. 1024 (Corresp.).

Die zu untersuchenden Körpertheile werden mit Wasser, welches stark mit Schwefelsäure angesäuert ist, übergossen und einer 2- bis 3tägigen Destillation aus dem Wasserbade oder einer 24stündigen Destillation bei höherer Temperatur unterworfen. Die Blausäure wird nach dem Uebersättigen des Destillats mit Kalihydrat und nach der Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit essigs. Blei, mit Hülfe von salpeters. Silber bestimmt. Bei Vergiftungsfällen ist auf eingehende Untersuchung der Muskeln Bedacht zu nehmen. — Zur Bestimmung des in passender Weise aus den Leichentheilen extrahirten *Coniins* benutzt man zweckmäfsig die Titrirmethode mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Das Ende der Reaction ist mit Hülfe von Curcumapapier zu erkennen. Das Coniin findet sich in den Muskeln nur in sehr untergeordneten Mengen.

E. Maumené (1) hebt hervor, dafs es zweckmäfsig sei, den *Alkoholgehalt* der *Spirituosen* nicht direct durch den Alkoholometer, sondern erst dann zu bestimmen, nachdem man die darin enthaltenen Säuren durch Natron gebunden und von der so erhaltenen Flüssigkeit den Alkohol abdestillirt hat.

G. Krämer und M. Grodzki (2) bestätigen im Wesentlichen die Ermittelungen von Krell (3) über die *Bestimmung des Methylalkohols*. Die Ursachen, weshalb bei der Bereitung von Jodmethyl aus reinem Methylalkohol statt der theoretischen Zahl, 7·8 cbcm Jodmethyl aus 5 cbcm Methylalkohol, niedrigere Werthe erhalten werden, erblicken Sie theils in der Bildung von Methylphosphaten, theils darin, dafs der Apparat mit Jodmethyldampf gefüllt bleibt. Durch Anwendung von 5 cbcm eines wiederholt über Natrium getrockneten Methylalkohols gewinnen Sie 7·45 cbcm Jodmethyl, zugleich die höchste Zahl, welche bis jetzt erhalten wurde. Zur Bereitung des Alkohols diente das Methylformiat, welches unter 764·8 mm Druck bei 31·6 bis 32·4° siedet und bei 15° ein spec. Gew. von 0·9797 zeigt und dessen

(1) Compt. rend. 82, 67; Ann. chim. phys. [5] 9, 496. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1928. — (3) Jahresber. f. 1873, 951; f. 1874, 842.

Dampfdichte zu 30·64 gefunden wurde. Der gewonnene Methylalkohol siedet unter 764·8° mm Druck bei 65·6 bis 66·2° und besitzt bei 15° das spec. Gew. 0·7984. Sie fanden, dafs das dem Holzgeist beigemengte Methylacetal nicht die Ursache sein kann, weshalb die Jodprobe häufig so ungenau ausfällt, da vom reinem Methylacetal zur Bildung von Jodmethyl nur die beiden Methylgruppen verwendet werden. Da indessen die Bildung von kleinen Mengen Jodäthyl nicht ausgeschlossen ist, so bleibt dieser Umstand bei technischen Bestimmungen zu berücksichtigen. Versuche, welche ausgeführt wurden, um aus den Differenzen der Dampfdichten, welche zwischen Methylalkohol, Aceton und Dimethylacetal stattfinden, einen Schlufs auf die Anwesenheit der letzteren Körper im Methylalkohol ziehen zu können, ergaben ein unerwartetes Resultat, insofern Gemenge von Methylacetal und Methylalkohol eine von der mittleren Dampfdichte abweichende Zahl ergeben.

A. Riche und Ch. Bardy (1) gründen auf die Eigenschaft der Aldehyde, die Farbe der Rosanilinsalze in Violett umzuwandeln, eine Methode zur *Entdeckung von Weingeist*, welcher sich in Methylalkohol und namentlich in den sogenannten Methylenen findet. Reiner Aethylalkohol liefert bei der Oxydation mit übermangans. Kali in der Wärme bekanntlich Aldehyd und Essigsäure, reiner Methylalkohol nur Kohlensäure. Wenn die zu prüfende Flüssigkeit achtzig Grade am Alkoholometer zeigt, verfährt man wie folgt. 4 cbcm der Flüssigkeit werden mit 6 cbcm Schwefelsäure vorsichtig gemischt und im Wasserbade erwärmt, alsdann 10 cbcm Wasser zugefügt und 7 bis 8 cbcm der Mischung abdestillirt. Zum Destillat werden 5 cbcm Schwefelsäure von 21° B. und 10 cbcm einer Lösung von übermangans. Kali von 4° B. gefügt. Nach 3 bis 5 Minuten wird die stark gebräunte Flüssigkeit mit 4 cbcm einer Lösung von unterschwefligs. Natron von 33° B. versetzt, endlich werden noch 4 cbcm einer Fuchsinlösung, welche 0·02 g Fuchsin im Liter

(1) Monit. scientif. [3] 5, 1172; Compt. rend. 82, 768.

enthält, zugefügt. Im Falle die Flüssigkeit weniger wie achtzig Grade am Alkoholometer zeigt, werden 30 cbcm derselben mit 10 cbcm Schwefelsäure versetzt und von dem Gemisch 12 cbcm abdestillirt. Zu dem Destillat werden allmählich 4 cbcm Schwefelsäure gefügt und damit wie oben angegeben verfahren. Während der Holzgeist eine hellgelbe Färbung erzeugt, bewirkt der Weingeist eine um so intensiver violette, in je gröfserer Menge er vorhanden ist. Das Aceton, der Isopropylalkohol liefern die beschriebenen Färbungen nicht, wohl aber der Propyl-, Butyl- und Amylalkohol. Diese Alkohole sind indessen einestheils dem Weingeist nicht beigemischt, anderntheils leicht daran zu erkennen, dafs die beiden letzteren eine gelbe, der Propylalkohol eine graugrüne Färbung liefern.

E. W. Davy (1) findet, dafs, wenn eine Lösung von Molybdänsäure in starker Schwefelsäure mit Alkohol in Berührung gebracht wird, unter Reduction der ersteren Säure eine intensive Blaufärbung eintritt und benutzt diese Reaction wegen ihrer grofsen Empfindlichkeit ($^1/_{1666}$ eines Grains wasserfreien Alkohols giebt noch sichtbare Reaction) zum *Nachweis des Alkohols*, besonders im *Chloroform*. Zur Ausführung der Reaction erhitzt man einige Tropfen einer aus 1 Thl. Molybdänsäure und 10 Thl. starker reiner Schwefelsäure bereiteten Lösung in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade und giefst alsdann die zu prüfende Flüssigkeit vorsichtig auf. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit an der Luft verschwindet die Färbung wieder, aber nicht, wie man vermuthen sollte, in Folge von Oxydation, sondern durch Absorption von Wasser (?). Aufser dem Aethylalkohol zeigen übrigens eine ähnliche, wenn auch schwächere Reaction, Methyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol, ferner Aethyläther und Aldehyd und wahrscheinlich noch zahlreiche andere, oxydationsfähige Körper. — E. B. Dott (2) bemerkt zu den obigen Angaben Davy's, dafs der Nachweis von *Alkohol* im *Chloroform* zweckmäfsiger durch das specifische Gewicht geschehe.

(1) Chem. News **24**, 137. — (2) Daselbst **24**, 191.

T. T. Monell (1) benutzt die Eigenschaft der Kobaltsalze, die *alkoholische Lösung von Sulfocyanammonium* intensiv blau zu färben, zur volumetrischen Bestimmung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten. Das Verfahren gestattet den Nachweis von $^1/_4$ Proc. Alkohol.

A. Dupré (2) berichtet über den *Nachweis von Methylalkohol und Fuselöl* in Whisky und anderen Spirituosen. Der Nachweis des Methylalkohols beruht auf der Bestimmung der Differenz in den specifischen Gewichten, welche zwischen ihm und gewöhnlichem Alkohol stattfindet, wenn die Flüssigkeiten im Geifsler'schen Vaporimeter bestimmt werden, aufserdem auf der Erzeugung von Kohlensäure bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure. Die Oxydation wird in geschlossenen Gefäfsen vorgenommen. Den Fuselgehalt der Spirituosen bestimmt man durch Oxydation einer gewissen Menge des Alkohols in geschlossenen Gefäfsen mit chroms. Kali und Schwefelsäure. Nach der Entfernung der überschüssigen Chromsäure werden die organischen Säuren abdestillirt. Durch wiederholte Destillation der wässerigen Lösung der in verschiedenem Grade flüchtigen Säuren wird so weit es möglich ist die Essigsäure entfernt und der Säurerest in das Baryumsalz übergeführt. Die sich aus der Analyse ergebende Differenz im Baryumgehalt dieses Salzes, bezüglich des essigs. Baryums, liefert den Nachweis, dafs in dem Alkohol Fuselöl vorhanden war und einen Anhalt betreffs der Menge desselben.

Nach C. Beckerhinn (3) läfst sich der Werth des technischen *Nitroglycerins* bestimmen entweder durch Verseifen desselben mit einer bestimmten Menge einer alkoholischen Lösung von reinem Kalihydrat, deren Titer bekannt ist und Zurücktitriren des unverbundenen Kalis, oder durch die Elementaranalyse. Bei der Ausführung der letzteren benutzt Beckerhinn das Verhalten des Nitroglycerins, ruhig abzubrennen, wenn seiner

(1) Am. Chemist **6**, 370. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 867; Anal. **1**, 1. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 237.

freien Oberfläche ein glühender Körper genähert wird. Ein in sinnreicher Weise angebrachter Platindraht, welcher durch eine galvanische Batterie zum Glühen erhitzt wird, bewirkt die Verbrennung.

Nach Portes und Ruyfsen (1) läfst sich *Ameisensäure* volumetrisch bestimmen, wenn 5 g Natriumacetat, 9 g Quecksilberchlorid mit 2·5 g des zu untersuchenden Gemisches und 200 cbcm Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt werden, die Flüssigkeit nach einer halben Stunde auf 500 cbcm verdünnt, filtrirt und das noch vorhandene Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung titrirt wird.

O. Hehner (2) zeigt, dafs, wenn die Aschenbestandtheile eines *Essigs* alkalisch reagiren, in demselben *freie anorganische Säuren* nicht enthalten sein konnten. Zur Bestimmung der freien Säuren hat man daher nur nöthig, eine genügende und genau gekannte Menge Alkali zum Essig zu fügen, einzudampfen und zu glühen. Die Differenz der Gewichte zwischen dem zugefügten und dem in der Asche gefundenen noch freien Alkali giebt die Menge des gebundenen an. Aus demselben läfst sich die Menge der freien Säuren berechnen.

Strohl (3) empfiehlt zum *Nachweise freier Mineralsäuren im Essig* ein Verfahren, welches sich auf die Unlöslichkeit des oxals. Kalkes in verdünnter Essigsäure und auf dessen Löslichkeit in Mineralsäuren gründet. Man versetze 100 cbcm des zu prüfenden Essigs mit je 1 cbcm Fünftelnormallösung eines Gemisches von oxals. Ammonium und Chlorcalcium. Verschwindet die anfängliche Trübung nicht wieder, so enthält der Essig weniger als 1 g Chlorwasserstoff, 2 g Salpetersäureanhydrid oder 1·4 g Schwefelsäureanhydrid.

Nach S. Lupton (4) läfst sich *Bernsteinsäure* erkennen an dem hellgelben, kaum löslichen Niederschlag, welchen die Lösungen ihrer neutralen Salze mit salpeters. Uran bilden und

(1) Dingl. pol. J. **223**, 504; Compt. rend. **82**, 1504. — (2) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 391; Anal. **1**, 105. — (3) Arch. Pharm. [3] **9**, 342; Dingl. pol. J. **221**, 183. — (4) Chem. News **35**, 90.

an der Farbenänderung und dem Niederschlag, welchen salpeters. Kobalt damit hervorbringt.

R. Warington (1) legt eine sehr interessante Untersuchung vor, welche zum *Behufe der technischen Analyse von Extracten, die Citronen- und Weinsäure* enthalten, ausgeführt wurde. Die bei der Untersuchung verwendeten Pflanzensäfte sind theils in Italien, theils in England bereitet worden. Zur Kenntnifsnahme ihrer Eigenschaften mufs auf die Abhandlung verwiesen werden. Der dreibasische citronens. Kalk verliert bei 100° nicht alles Krystallwasser, sondern behält immer mehr als ein Molekül zurück. Dieses Verhalten wird durch die Bereitungsart des Salzes beeinflufst und bestimmt dieselbe auch die Löslichkeit des Salzes in Wasser. Ammoniaksalze, namentlich Salmiak, verzögern die Fällung des Kalksalzes ungemein. Die Analyse des im Handel vorkommenden, mit kohlens. Kalk verunreinigten Salzes geschieht titrimetrisch, indem einmal die Gesammtmenge des Kalkes, ein andermal nur der an die flüchtige Kohlensäure gebundene Theil desselben bestimmt werden. Bei der Bestimmung des Citronensäuregehaltes der Säfte ist es wesentlich, dafs aufser dieser Säure noch die freie Schwefelsäure bestimmt wird. Die freien Säuren werden titrimetrisch bestimmt und alsdann die Schwefelsäure in der Form von Gyps, unter Anwendung von Alkohol, entfernt. Durch Bestimmung des Basengehaltes der Aschen erfährt man die Gesammtmenge der vorhandenen, zuvor abgesättigten organischen Säuren. Qualitative Eigenschaften der krystallisirten und geschmolzenen Weinsäure sind beschrieben. Das weinsaure Calcium ($4 H_2O$) behält bei 100° noch $1^1/_2$ Molekül Krystallwasser zurück. Die Löslichkeit des sauren weins. Kalis in Wasser wird durch die Gegenwart fremder Salze modificirt. Es sind Tabellen und Curven für die Löslichkeit des Salzes in Salzsäure bei 20 und 80° aufgestellt. Das Salz löst sich in geringerem Grade in Salzsäure, als in Wasser. Auch sind Tabellen verzeichnet vom Gehalt des rohen Weinsteins u. s. w.

(1) Monit. scientif. [3] 6, 561.

an Ditartrat, weins. Kalk und fremden Salzen. Die Analyse der Weinsäure führenden Säfte ist wegen der vorhandenen starken Verunreinigung mit Schwierigkeit verknüpft. Es werden daher die Methoden beschrieben, welche zu deren Bestimmung dienen, sowie Anhaltspunkte betreffs der Natur der beigemengten Säuren gegeben und die Wirkung dargelegt, welche Weinsäure und Citronensäure auf die Phosphate von Eisen und Thonerde ausüben. Ein Gemenge von Wein-, Citronen- und Phosphorsäure läfst sich mit Kreide nicht neutralisiren.

F. Hofmeister (1) giebt eine ausführliche Kritik der von E. Drechsel (2) veröffentlichten Untersuchung über die Bildung von *Carbaminsäure* bei der Oxydation von Amidosäuren und im Thierkörper und zeigt insbesondere, dafs die von Diesem zur Charakteristik der Carbaminsäure angezogenen Prüfungen nicht unzweideutig sind, da eine mit Aetzkali versetzte Kalkwasserlösung, ja Kalkwasser allein, in der Kälte lebhaft Kohlensäure absorbire, jedoch erst beim Kochen einen Niederschlag von kohlens. Kalk absetze. Der Nachweis von Ammoniak ist nach Ihm eben so wenig beweisend, da sich z. B. Oxaminsäure in alkalischer Lösung schon nach einiger Zeit in der Kälte derart zersetzt, dafs mit Hülfe des Nefsler'schen Reagenses leicht Ammoniak nachgewiesen werden kann (?). Eben so wenig ist die von Drechsel im Blutserum aufgefundene Carbaminsäure als solche anzuerkennen, da die Reactionen, mit welchen sie nachgewiesen wurde, ebensowohl eintreten, wenn kohlensaure Salze in alkalischer Lösung mit Substanzen zusammentreffen, welche durch Alkalien leicht unter Ammoniakentwickelung zersetzt werden.

J. G. Blackley (3) beschreibt einen von Ihm construirten Apparat, welcher die Bestimmung des *Harnstoffs* nach den Angaben Hüfner's (4) mit Leichtigkeit gestattet. Die anzuwen-

(1) J. pr. Chem. [2] **14**, 173; Chem. Centr. 1876, 845. — (2) Jahresber. f. 1875, 709; siehe auch diesen Bericht S. 920. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **2**, 466. — (4) Jahresber. f. 1874, 1052.

dende Methode ist eine Modification der von Russel und West (1) beschriebenen.

A. Borodin (2) bestimmt den *Harnstoff* quantitativ durch Zersetzung mit unterbromigsaurem Natron (3). Den Zersetzungsapparat bilden zwei verkehrt ineinander stehende graduirte Büretten. In der inneren Bürette befindet sich der Harnstoff und wird das Volum des entbundenen Stickstoffs gemessen.

P. Cazeneuve (4) zeigt, dafs bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol genau dieselben Farbenerscheinungen wahrgenommen werden, welche bei der Gmelin'schen *Prüfung des Harns auf Gallenbestandtheile* auftreten, wenn diese in letzterem enthalten sind. Demnach hat die Entfernung des Alkohols aus dem Harn der Vornahme jener Prüfung vorauszugehen.

O. Hehner (5) theilt Analysen des im Frühjahr aus verwundeten Birken fliefsenden *Birkensaftes* mit.

Nach Flückiger (6) läfst sich *Holzöl* leicht an der Violettfärbung erkennen, welche eintritt, wenn ein Theil desselben in 20 Thl. Schwefelkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung ein Tropfen eines erkalteten Gemisches gleicher Theile Schwefelsäure und Salpetersäure gefügt wird. Diese Färbung hält sich Stunden lang, während die von Fischleberöl und Valerianöl erzeugte ähnliche rasch verschwindet.

Muter (7) benutzt die Löslichkeit der Natronsalze der im *Copaivabalsam* enthaltenen Säuren in einem Gemenge von 5 Thl. Aether und 1 Thl. Alkohol, um etwaige Verfälschungen mit Biberöl und anderen festen Oelen nachzuweisen.

Nach F. Dietlen (8) läfst sich *Schellack auf eine Verfälschung mit Colophonium* in folgender Weise prüfen. Reiner Schellack besitzt einen matten, Colophonium oder mit demselben versetzter Schellack einen glänzenden Bruch. Colophonium

(1) Jahresber. f. 1874, 1058. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1029. — (3) Siehe Hüfner, Jahresber. f. 1871, 867. — (4) Am. Chemist 7, 128. — (5) Anal. 1, 179. — (6) Anal. 1, 94. — (7) Anal. 1, 160. — (8) Dingl. pol. J. 221, 190.

bricht leichter, ist zerreiblicher und nicht so hart wie Schellack. Ligroïn löst nur das erstere.

G. Scurati-Manzoni (1) untersuchte die Einwirkung verschiedener Reagentien auf etwa 20, entweder in freiem Zustande oder auf Geweben befindliche Farbstoffe.

A. und G. de Negri (2) weisen *Spuren von Kohlenwasserstoffen* in Gasen, welche von Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure befreit sind, nach, indem Sie einen Theil derselben in die Barometerleere bringen, den Inductionsfunken durchschlagen lassen und den Flammenbogen mittelst des Spectroskops untersuchen.

E. Jacquemin (3) befolgt einige abweichende Methoden zum *Nachweis des Nitrobenzols*. Dasselbe wird in toxicologischen Fällen an seinem Geruch erkannt und durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure isolirt. Beigemengtes Bittermandelöl entdeckt man an der blauen Färbung, welche auf Zusatz von Guajactinctur (Schönbein'sches Reagens) eintritt. Ist dieses vorhanden, so wird es mit saurem schwefligs. Alkali entfernt. Das Nitrobenzol wird alsdann durch Destillation mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron in Anilin umgewandelt und dieses an seinen Reactionen erkannt.

S. Lupton (4) schlägt zur *Erkennung von Anilin* vor, dasselbe mit einer verdünnten Lösung von Chlorsäure, oder überschüssigem Kaliumferricyanid, oder einer einprocentigen Osmiumsäurelösung zu kochen. Im ersten Falle treten verschiedenartige Färbungen ein, in den beiden letzten Fällen entstehen neben solchen noch charakteristische Niederschläge.

E. Jacquemin (5) kommt auf die von Ihm (6) herrührende Methode des Nachweises von *Carbolsäure* in toxicologischen Fällen zurück.

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 268 und 318; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1438 (Corresp.). — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 84 (Corresp.). — (3) Arch. Pharm. [3] 9, 146. — (4) Chem. News 33, 90. — (5) Arch. Pharm. [3] 9, 47. — (6) Jahresber. f. 1873, 705.

W. F. Koppeschaar (1) benutzt die schon von Landolt (2), als sich zur quantitativen Bestimmung eignend, hervorgehobene Unlöslichkeit des *Tribromphenols* zur Ausarbeitung einer *volumetrischen Bestimmungsmethode des Phenols*. Die Ausführung erfolgt durch Zugabe einer bekannten überschüssigen Menge Bromwasser zu Phenol, Umsetzen des überschüssigen Broms in Jod und Titration desselben mit einer Lösung von unterschwefligs. Natron. Da indessen die Anwendung des Bromwassers Unbequemlichkeiten im Gefolge hat, wird es besser durch ein Gemenge von Natriumbromid und Natriumbromat (Kalisalze sind weniger zu empfehlen), also durch nascirendes Brom ersetzt. Das Salzgemenge wird durch Zersetzen einer reinen Aetznatronlauge durch überschüssiges Brom, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Zerreiben des Rückstandes bereitet. Es besitzt die Zusammensetzung 5 NaBr + $NaBrO_3$. Der Wirkungswerth der Lösung des Salzes ist mit Hülfe von Jodkalium und unterschwefligs. Natron festzustellen. Zur Ausführung der Analyse werden 25 cbcm Phenollösung, worin 0·1 g der Probe, in eine Flasche von 250 cbcm Inhalt gebracht, 100 cbcm der titrirten Lösung des Salzgemisches und 5 cbcm concentrirte Salzsäure zugefügt, die Flasche verschlossen und umgeschüttelt. Nach etwa 15 Minuten läfst man rasch in die geöffnete Flasche 10 cbcm Jodkaliumlösung fliefsen und schüttelt um. Nach einiger Zeit wird das ausgeschiedene Jod bestimmt.

Nach H. Kolbe (3) prüft man käufliche *Salicylsäure* sehr leicht auf ihre Reinheit, wenn man die Lösung von $\frac{1}{2}$ g Säure in etwa der 10fachen Menge starken Alkohols auf einem Uhrglase verdunsten läfst und die Färbung der an den Rändern der Lösung effloreseirten Krystallmasse beobachtet. Reine krystallisirte Salicylsäure liefert eine farblose, weifse, gefällte Säure eine gelbliche Efflorescenz. Erstere kann zu innerem, letztere nur zu äufserem medicinischen Gebrauche dienen. Ist die Fär-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 233; Anal. 1, 148; Pharm. J. Trans. [3] 6, 821; Dingl. pol. J. 221, 466. — (2) Jahresber. f. 1871, 949. — (3) J. pr. Chem. [2] 14, 143; Dingl. pol. J. 222, 286; N. Rep. Pharm. 25, 740.

bung bräunlich oder braun, so ist die Verwendung der Probe zu medicinischen Zwecken nicht zulässig.

Nach R. Wagner (1) läfst sich das *Eosin* und *Methyleosin* leicht erkennen. Zeuge, welche mit diesen Farbstoffen gefärbt sind, werden beim Betupfen mit Collodium sofort entfärbt. Sämmtliche Anilinfarben, Magdalaroth und Alizarin färben das Collodium dauernd und intensiv.

P. Weselsky (2) benutzt folgende äufserst charakteristische und empfindliche Reaction zum Nachweise von *Phloroglucin*. Wenn zu stark verdünnten Lösungen von Phloroglucin und salpeters. Toluidin (Anilin) eine Lösung von salpetrigs. Kalium gefügt wird, so trübt sich die anfangs klare Flüssigkeit, wird bräunlichgelb, dann orangeroth und scheidet schliefslich einen zinnoberrothen Niederschlag ab. Ein ähnliches Verhalten zeigen wässerige Lösungen von *Maclurin*, *Catechin*, *Gelbholzabsud* und *Hopfenextract*.

Die von F. Tiemann und W. Haarmann (3) beschriebene quantitative *Bestimmungsmethode des Vanillins* in der Vanille ist auch anderweitig erwähnt (4).

Nach Muntz (5) läfst sich der *Gerbstoffgehalt von Lösungen* nach folgendem Verfahren bestimmen. Mittelst eines geeignet construirten Apparates wird die zu untersuchende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bekannt ist, durch ein Stück Leder geprefst und das specifische Gewicht des Filtrats bestimmt. Aus den Differenzen der specifischen Gewichte soll sich der Tanningehalt berechnen lassen.

J. Barbieri (6) beschreibt eine Modification der von A. Carpenè (7) gegebenen *Bestimmungsmethode von Tannin*. Nachdem der Wirkungswerth einer Chamäleonlösung auf eine Lösung von reinem Tannin festgestellt worden ist, dient erstere zur Feststellung der in Lösungen enthaltenen Mengen Gerbstoff.

(1) Dingl. pol. J. [illegible], 182. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 216. — (3) Jahresber. f. 1875, 975. — (4) Pharm. J. Trans. [3] 6, 608; Monit. scientif. [3] 6, 61 und 196. — (5) Dingl. pol. J. [illegible], 171. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 78 (Corresp.). — (7) Jahresber. f. 1875, 989.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird mit überschüssiger ammoniakalischer Zinkacetatlösung versetzt, gekocht und auf ca. $^{1}/_{3}$ ihres Volums abgedampft. Nach dem Erkalten wird filtrirt, der Niederschlag durch Auswaschen oder Decantation gereinigt und in Schwefelsäure gelöst. Durch Titration dieser Lösung mit Chamäleon erfährt man ihren Tanningehalt.

Nach H. R. Procter (1) kann die Bestimmungsmethode des *Tannins* nach den Angaben von Muntz und Ramspacher (2) nur ungenaue Resultate liefern, da selbst eine nur einprocentige Tanninlösung eine 2 bis 3 mm dicke Haut zu durchdringen und das Leder überhaupt nur eine gewisse Menge des Gerbstoffs zu binden vermag.

Meister, Lucius und Brüning (3) empfehlen folgendes Verfahren zur *Bestimmung des Anthracengehaltes in Rohanthracen.* 1 g Rohanthracen wird in eine mit einem Kühler verbundene Flasche von 500 cbcm Inhalt gebracht, demselben 45 cbcm Eisessig zugefügt und in die kochende Flüssigkeit während eines Zeitraums von 2 Stunden tropfenweise eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 cbcm Eisessig und 10 cbcm Wasser eingetragen. Nach weiterem zweistündigem Sieden läfst man das Ganze 12 Stunden ruhig stehen, fügt sodann 400 cbcm kaltes Wasser zu und überläfst es noch 3 Stunden der Ruhe. Das abgeschiedene Chinon ist alsdann auf einem Filter zu sammeln, zunächst mit reinem Wasser, dann mit verdünntem Alkali, endlich mit heifsem Wasser zu waschen, in eine Schale zu spülen und bei 100° zu trocknen. Nach dem Vermischen mit dem zehnfachen Gewichte Schwefelsäure (spec. Gew. 1·88) wird es 10 Minuten auf 100° erwärmt, die Lösung in ein anderes Gefäfs gegossen und an einen feuchten Ort gestellt und derselben später 200 cbcm kaltes Wasser zugefügt. Das gefällte Chinon wird gesammelt, mit reinem Wasser, Alkali und nochmals mit kochendem Wasser gewaschen, in einen Tiegel gebracht, bei

(1) Chem. News 33, 245; Am. Chemist 7, 67. — (2) Jahresber. f. 1874, 1086; Watts, Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 46. — (3) Chem. News 34, 167.

100° getrocknet und gewogen. Hierauf wird der Tiegel bis zur Verflüchtigung des Chinons erhitzt und der gebliebene Rückstand in Abzug gebracht. Aus dem Gewichte des verflüchtigten Anthrachinons schliefst man auf die gegebene Menge Anthracen.

Hierzu bemerkt F. Versmann (1), dafs diese *Bestimmungsmethode des Anthracens* von Ihm schon vor längerer Zeit in Anwendung gebracht, aber weil zu ungeeigneten Resultaten führend wieder verlassen worden sei. Der Miserfolg dieser Reaction veranlafste Ihn zu einem eingehenden Studium des Verhaltens der nach derselben erhaltenen Oxydationsproducte, welche aus einem krystallisirten Körper und einem amorphen Pulver bestehen. Die Krystalle scheiden sich beim Stehen der erkalteten Oxydationsflüssigkeit aus, das Pulver fällt nach einiger Zeit aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat. Nach der Bestimmung des Gewichtes der Gesammtmenge der erhaltenen Körper, resp. der Gewichte der Krystalle und des amorphen Pulvers bestimmte Er die Schmelzpunkte und prüfte die Einwirkung von Kaliumpermanganat und Kalihydrat. Die Krystalle erweisen sich dem Schmelzpunkte und dem Verhalten gegen genannte Körper zufolge als fast reines Anthrachinon. Das Pulver ist wahrscheinlich ein mit wenig Chinon verunreinigter anderer Körper. Die Mengenverhältnisse der beiden Producte variiren ungemein, da es sich zeigt, dafs hochprocentiges Rohanthracen eben so viel amorphes Pulver liefert, als ganz untergeordnete Waare. Die von Meister, Lucius und Brüning zur Reinigung der Oxydationsproducte empfohlene Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure ist nutzlos, da die Verunreinigungen, also das amorphe Pulver, dadurch nur theilweise zerstört werden. Der Schmelzpunkt des reinen Anthrachinon liegt bei 277°.

Auch R. Lucas (2) bespricht die *Bestimmungsmethoden des Anthracens* und zeigt, dafs die Entfernung der Verunreinigungen des Anthrachinons nicht durch die Vermehrung der zur

(1) Chem. News 24, 177, 191 und 201. — (2) Chem. News 24, 262.

Oxydation verwendeten Chromsäure erzielt werden kann. Die von Versmann vorgeschlagene mechanische Trennung der Oxydationsproducte in Krystalle und Pulver ist unvortheilhaft, da das letztere unter Umständen viel Anthrachinon enthalten kann. Die neue von Meister, Lucius und Brüning gegebene Methode ist nach Ihm sehr genau. Da aber verunreinigtes Anthrachinon nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist, so liefert dieselbe dennoch zu niedrige Werthe. Diese Fehlerquelle umgeht Lucas, indem Er das Anthrachinon nur auf dem Filter trocknet, von Neuem mit Chromsäure oxydirt und schliefslich das bei 100°, bis zum Eintreten der Gewichtsconstanz, getrocknete Product in Rechnung bringt. Lucas betont den Irrthum der Meinung, nach welcher Rohanthracen mit niedrigem Procentgehalt an Anthracen verwechselt wird mit technisch geringwerthigem Anthracen, da in die letztere Klasse auch Producte gerechnet werden müssen, welche viel Anthracen enthalten. — Bedenken gegen die Methode von Meister, Lucius und Brüning sind auch von C. Casper(1) ausgesprochen.

J. B. Bros (2) beschreibt neue *Bestimmungsweisen des Anthracens* und einen Oxydationsapparat dazu.

J. T. Brown (3) empfiehlt folgendes vorbereitendes Verfahren einzuschlagen, ehe man den Oxydationsprocefs bei der Untersuchung einer Probe *Rohanthracen zur Bestimmung seines Anthracengehaltes* vornimmt. Man zerrühre 50 g des Rohanthracens mit 250 cbcm Petroleumäther, bringe das Ganze auf ein Filter und wasche den Niederschlag mit dem Aether aus. Hierauf trockene man das Filter vorsichtig bei 60 bis 80°, zerreibe den getrockneten Inhalt und entnehme der Masse den zur Oxydation erforderlichen Gramm. Da die Behandlung mit Petroleumäther einen Gewichtsverlust (Lösen von Paraffin u. s. w.) bedingt, so ist dieselbe bei Berechnung der Resultate zu berücksichtigen. Diese Modification des Verfahrens hat besonders

(1) Chem. News 34, 211. — (2) Chem. News 34, 279. — (3) Chem. News 34, 136.

den Vortheil, das Abwägen eines trockenen und gleichförmigen Pulvers zu gestatten, außerdem aber die Oxydation zu einer glatteren zu machen, indem die beiden Hauptverunreinigungen Paraffin und Phenanthren beseitigt werden.

J. Wagner (1) berichtet über eine Reaction, nach welcher sich *Alizarinroth* von *Extractroth* unterscheiden läfst. Die Möglichkeit derselben beruht auf der Verunreinigung des letzteren mit Purpurin. Dieses wird nämlich durch alkalische Ferricyankaliumlösung entfärbt, während Alizarin sich dadurch nicht verändert.

G. C. Wittstein (2) beschreibt verschiedene Arten der Kaffeeverfälschung und deren Erkennung. Weniger häufig wird die ganze Kaffeebohne durch anderes Material ersetzt, als geringeren Qualitäten ein besseres Aussehen zu geben gesucht. Letzteres geschieht durch Rollen der Bohnen mit Schrot oder Bleikörnern. Diese Verfälschung erkennt man schon mit Hülfe einer guten Linse, oder durch das Ausfällen von Schwefelblei aus einem mit Salpetersäure angesäuerten wässerigen Auszug. Als Verfälschungsmittel dient ferner ein grünes Pulver, welches aus 15 Theilen Berlinerblau, 35 Theilen Bleichromat, 35 Theilen eines Gemisches von Thon und Gyps und 15 Theilen Wasser besteht. Das Berlinerblau ist häufig durch Indigo ersetzt. Schon das Mikroskop genügt zur Erkennung dieser Verfälschung. Einen genaueren Anhalt bieten chemische Reactionen. Starken Verfälschungen ist gebrannter und namentlich gemahlener Kaffee ausgesetzt. Sie bestehen vorzugsweise aus gebrannten Cichorien, gebrannten Feigen und dem gemahlenen Pulver vorher gerösteter Rübensorten, ja selbst aus Morasttorf. Zur Erkennung der Cichorie dient nicht immer der bittere Geschmack, welchen derselbe dem Kaffee ertheilt und auch nicht das spec. G. Eben so wenig brauchbar ist die von J. Horsley beschriebene Methode. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren. 30 Tropfen einer Kaffeeabkochung (1 Kaffee : 12 Wasser) werden nach

(1) Dingl. pol. J. **220**, 444. — (2) Chem. News **32**, 194.

dem Zusatz von 2 Tropfen concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht, der Mischung 15 Tropfen einer Lösung von 1 Theil rothem Blutlaugensalz in 8 Theilen Wasser zugefügt und von Neuem gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich zunächst grün, dann schwärzlichgrün. Werden der Lösung jetzt 6 Tropfen Kalilauge zugesetzt und wird sie noch einige Minuten gekocht, so färbt sie sich zunächst braun und scheidet nach einiger Zeit unter fast völligem Farbenverlust einen schmutziggelben Niederschlag ab. Cichorienauszug liefert unter denselben Bedingungen eine trübe braune Flüssigkeit, welche erst nach langem Stehen einen gleich gefärbten Niederschlag absetzt. Diese Eigenschaften gestatten die Erkennung von 20 Proc. Cichorien im Kaffee. Starker Kaffee enthält nur 2 Proc. Trockensubstanz von dunkelbrauner, glänzender, nicht hygroskopischer Beschaffenheit. Ist der Kaffee verfälscht, so erweist sich der Rückstand sicher hygroskopisch.

Nach A. Franz (1) läßt sich mit Hülfe von *Kupferacetat eine Verfälschung des Kaffee's mit Cichorien* nachweisen. Das Reagens liefert mit den wässerigen Auszügen beider Stoffe Niederschläge, der bei Kaffee von grünbrauner, bei Cichorien von dunkelrothbrauner Farbe ist. Dabei ist das Filtrat im ersteren Falle unter allen Umständen von grünlicher, im letzteren von dunkelrothbrauner Farbe.

W. Markownikoff (2) bestimmt den *Theïngehalt* des Thees in folgender Weise. 15 g gepulverter Thee werden mit 500 cbcm Wasser übergossen und sodann unter Zugabe von 15 g gebrannter Magnesia, zu je 5 g auf einmal, gekocht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und das Filtrat unter Zusatz von wenig Magnesia zur Trockne abgedampft. Dem Rückstand wird das Theïn mit Benzol entzogen, dieses verjagt und das Theïn gewogen.

C. Heisch (3) analysirt *Cacaobohnen* verschiedener Her-

(1) Arch. Pharm. [3] **9**, 298. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1312 (Corresp.); Dingl. pol. J. **222**, 285; Anal. **1**, 162. — (3) Anal. **1**, 142.

kunft in rohem und geröstetem Zustande und legt seine Resultate in einer Tabelle nieder.

A. Hilger (1) berichtet über *Verfälschungen der Lebensmittel*. Im Essig vorhandene freie Schwefelsäure wird am besten an der Schwärzung eines Stückchens Rohrzucker erkannt. Die Methode von Strohl (2) zum Nachweise derselben, welche auf der Löslichkeit des oxalsauren Kalkes in Mineralsäuren beruht, ist nur bei größeren Mengen Schwefelsäure zulässig. In qualitativer Beziehung beachtenswerther ist die Methode von Witz (3), welche auf den nur durch anorganische Säuren hervorzurufenden Farbeänderungen des Methylanilinvioletts beruht. Zum Nachweise, ob Milch abgerahmt oder mit Wasser verdünnt worden ist, wendet man das Lactodensimeter von Quévenne, sowie das Cremometer von Chevallier an. Gewürze werden mit gebrannten Eicheln, Leguminosemehl, Stärke und gepulverten anorganischen Materien verfälscht. Außer mit dem Mikroskop läßt sich eine absichtliche Verfälschung durch Controle der Aschenmenge nachweisen. Ganzer Pfeffer enthält höchstens bis 6 Proc., gemahlener 7 bis 10 Proc. Asche. Gelbem Kaffee wird öfters durch Berlinerblau eine grünliche Färbung ertheilt (4). In einer größeren Tabelle giebt Hilger die Resultate der Alkoholextract- und Aschenbestimmungen verschiedener Sorten Bier.

F. Jean (5) findet, daß Lösungen *adstringirender Substanzen* in Gegenwart von kohlensauren Alkalien leicht Jod aufnehmen und daß das Verhältniß der Aufnahme ein constantes ist. Trockenes *Tannin* vermag seinen Versuchen zufolge genau 4 Theile Jod aufzunehmen. Er benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung einer normalen Jodlösung, mit welcher der Gehalt verschiedener Flüssigkeiten an adstringirenden Bestandtheilen bestimmt wird.

Dragendorff (6) hat eine Methode der *Alkaloïdbestimmung*

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 216 u. 514. — (2) Siehe diesen Bericht S. 1010. — (3) Jahresber. f. 1874, 1008. — (4) Siehe Wittstein, diesen Bericht S. 1020. — (5) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 172; Compt. rend. **82**, 982; Bull. soc. chim. [2] **25**, 511. — (6) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 24.

ausgebildet, welche sich von der bekannten Stas-Otto'schen wesentlich unterscheidet und deshalb hier erwähnt zu werden verdient. — Statt mit Weinsäure und Alkohol zieht Er die Substanzen mit Wasser und wenig Schwefelsäure aus, neutralisirt darauf theilweise mit Magnesia, dampft ein und behandelt jetzt die syrupartige Masse mit Alkohol, unter Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure. Vom alkoholischen Filtrat wird der Alkohol abdestillirt, der wässerige Rückstand nöthigenfalls unter Wasserzusatz filtrirt und bei 40° mit Petroleumäther geschüttelt. Dieser nimmt vorhandenes *Piperin* auf, welches mittelst conc. Schwefelsäure erkannt wird. Die hinterbliebene wässerige Lösung neutralisirt man nun zum gröfsten Theil mit Magnesia oder Ammoniak und schüttelt mit Benzol, welches daraus *Caffeïn*, *Delphinin*, *Colchicin*, *Cubebin*, *Digitalin* und Spuren von *Veratrin*, *Physostigmin* sowie *Berberin* aufnimmt, übrigens Körper, von denen Digitalin bekanntlich kein Alkaloïd ist. [Von diesen Körpern wird Caffeïn durch die bekannte Reaction entdeckt (Ammoniak und Chlorwasser), desgleichen Digitalin und Veratrin durch Brom resp. Schwefelsäure. Colchicin und Berberin geben beim Verdunsten ihrer Lösung einen gelben Rückstand, jenes wird durch conc. Schwefelsäure mit dunkelgelber, dieses mit olivengrüner Farbe gelöst, welche letztere später verschwindet und eine farblose Flüssigkeit hinterläfst. Zur Unterscheidung des Berberins von Colchicin dient das Verhalten gegen Jodtinctur. Delphinin wird durch Schwefelsäure hellbraun gefärbt. Physostigmin färbt sich mit conc. Schwefelsäure nicht, wird aber an der Contraction, welche es an der Pupille bewirkt, erkannt.] Es wird darauf die abermals resultirende, schwach saure Flüssigkeit mit Amylalkohol geschüttelt, worin *Theobromin* sowie Spuren von *Narcotin*, *Aconitin* und *Atropin* übergehen [Theobromin wird durch Chlorwasser und Ammoniak sowie daran erkannt, dafs es in conc. Schwefelsäure sich ohne Färbung auflöst] und die rückständige wässerige Lösung endlich mit Chloroform behandelt. Dieses nimmt daraus *Papaverin*, Thebaïn mit kleinen Quantitäten von *Narceïn*, *Brucin*, Physostigmin, Berberin, Veratrin und Narcotin auf.

[Papaverin wird durch die blauviolette Farbe erkannt, welche es durch conc. Schwefelsäure, und Thebaïn durch die rothe Farbe, welche es mit demselben Medium giebt.] Statt nun die vom Chloroformauszuge getrennte Flüssigkeit behufs der Abscheidung des Morphiums durch Natronlauge (nach Stas-Otto) alkalisch zu machen, verwendet Dragendorff dazu Ammoniak und bewirkt diefs unter einer Decke von Petroleumäther bei 40° mit der Rücksicht, dafs Er sofort nach Bewirkung der Alkalinität das Gefäfs schüttelt. Durch den Petroleumäther werden in Lösung gebracht *Strychnin*, *Brucin*, *Chinin*, *Emetin*, *Veratrin*, *Coniin*, *Nicotin* und *Papaverin*. [Nicotin und Coniin können durch Wasser in Lösung gebracht werden; Nicotin wird aus dieser nach Neutralisation mittelst Schwefelsäure durch kalisches Cadmiumjodid in kleinen Krystallen, Coniin in amorpher Form gefällt; die übrigen von dem Petroleumäther befreiten trockenen Alkaloïde werden mit Aether behandelt, wodurch Chinin, Emetin, Papaverin und Veratrin in Lösung gehen. Von diesen trennt man das Veratrin durch Auflösen des Ganzen in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure und Fällen mit kohlens. Natron, wodurch nur Chinin, Emetin und Papaverin wieder ausfallen. Strychnin und Brucin können mittelst Alkohol getrennt werden, in welchem das erstere fast unlöslich ist. — Emetin erkennt man an seiner Wirkung auf den Organismus, die übrigen Alkaloïde an bekannten Reactionen.] Die wässerige alkalische Flüssigkeit behandelt man darauf bei 40 bis 50° mit Benzol, welches Chinin, *Cinchonin*, *Atropin*, *Hyoscyamin*, *Aconitin*, *Physostigmin* und *Codeïn* entfernt. [Cinchonin bleibt beim Ausziehen der zur Trockne gebrachten Auflösung dieser Körper mit Aether zurück; wird der ätherische Auszug verdunstet, der Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit Ammoniak im geringen Ueberschufs versetzt, so werden Chinin und Aconitin gefällt, während Atropin, Hyoscyamin und Codeïn in Lösung bleiben. Aconitin und Chinin trennt man durch Auflösen in einer sehr geringen Menge von Chlorwasserstoffsäure und Hinzufügen von Platinchlorid, mittelst dessen Chinin sich abscheidet; das erstere läfst sich aus der vom Platin durch Schwefel-

wasserstoff befreiten Lösung mit Chloroform ausziehen. — Atropin kennzeichnet sich zum Unterschiede von Hyoscyamin, welche Alkaloïde beide dieselbe Wirkung auf die Pupille ausüben durch den Geruch, welchen es beim Erwärmen mit Schwefelsäure und chroms. Kali giebt.] Die jetzt noch in dem alkalischen wässerigen Rückstand sich vorfindenden Basen sind *Morphin*, *Solanin*, *Curarin* und wenig *Narceïn*, sowie Spuren von Berberin. Von diesen werden Morphin und Solanin neben wenig Narceïn durch Ansäuren der Lösung mit Schwefelsäure, Erwärmen auf 50 bis 60°, Ueberschichten mit Amylalkohol und nach dem Alkalischmachen durch Ammoniak mittelst Umschütteln getrennt. Aus der amylalkoholischen Lösung krystallisirt das Morphium aus, Solanin gelatinisirt beim Erkalten der Lösung. *Curarin* scheidet man ab neben Spuren von Berberin und dem Reste des *Narceïns* aus der letzten wässerigen Flüssigkeit durch Verdampfen zur Trockne mit Glaspulver, Digestion mit Alkohol, Verdampfen und nöthigenfalls Wiederholen dieser Operation. Curarin kennzeichnet sich als eine meist amorphe Masse und durch Reactionen mit Schwefelsäure allein, sowie Schwefelsäure und chroms. Kalium.

F. Selmi (1) beschreibt in ausführlicher Weise das Verhalten von Bleitetrachlorid, Manganoxysulfat, der Lösungen von Kaliumpermanganat und Goldchlorid in kalter concentrirter Schwefelsäure, gegenüber den einzelnen *giftigen Alkaloïden* und berücksichtigt gleichfalls die Einwirkung von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf die *Opiumalkaloïde*. Er bespricht alsdann die Schwierigkeit, kleine Mengen von *Morphin* aus Gehirn- und Magentheilen abzuscheiden und zu erkennen. Der Nachweis wird wesentlich durch die Gegenwart eines sich dem Morphin sehr ähnlich verhaltenden *eigenthümlichen Alkaloïds* erschwert. Die wässerige Lösung desselben besitzt alkalische Reaction. Der Körper löst sich nicht in Aether, aber in Amylalkohol, reducirt

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 195 und 347 (Corresp.); N. Rep. Pharm. **25**, 440.

Jodsäure, färbt sich mit Eisenchlorid bläulich, aber wirkt auf Frösche nicht giftig. Ein sehr ähnliches, vielleicht damit identisches *Alkaloïd* findet sich in den grünen Fruchtkapseln der Klatschrose. Mit Hülfe der folgenden Reactionen läſst sich der neue Körper von dem Morphin unterscheiden. Dieses giebt mit jodhaltigem Jodwasserstoff erst nach längerer Zeit mikroskopische Krystalle, welche sich alsdann 36 Stunden lang halten; der neue Körper liefert sogleich aber rasch wieder verschwindende Krystalle. Verdampft man einen Tropfen verdünnte Morphinlösung mit einem Tropfen einer kalt bereiteten Lösung von Mennige in Eisessig bei gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Rückstand, der durch Orange in Violett übergeht und schlieſslich miſsfarbig wird. Das neue Alkaloïd liefert einen gelben unveränderlichen Rückstand. Als Ersatz der unbeständigen Jodlösungen läſst sich zur volumetrischen Bestimmung die verdünnte granatrothe Lösung des Kaliumplatinjodids benutzen, welche sich in verschlossenen Gefäſsen leicht unverändert aufbewahren läſst. Der Körper verliert leicht 2 At. Jod und geht in gelbliches Kaliumplatinjodür über. Mit dem Reagens lassen sich noch die im Regenwasser befindlichen Spuren Ammoniak nachweisen. — Die Zersetzungsproducte, welche das *Atropin* in Berührung mit verwesenden thierischen Substanzen liefert, sind verschiedener Natur, je nachdem sie in sauren oder alkalischen Lösungen entstanden sind oder wenn Baryt zu seiner Abscheidung verwendet wurde. In kleinen Mengen vorhandenes Atropin läſst sich nicht abscheiden, aber doch an dem beim Verdampfen seiner Lösung an der Luft auftretenden Geruch nach Weiſsdornblüthen erkennen. Dieser Geruch tritt bei Sauerstoffabschluſs nicht auf. Der intensiv bittere Aetherextract bewirkt Vergiftungserscheinungen, welche von einer Pupillenerweiterung begleitet sind.

Nach R. Godeffroy (1) erzeugt *Antimonchlorür* in den salzs. Lösungen der *Alkaloïde*, Aconitin, Atropin, Chinin, Cin-

(1) Arch. Pharm. [3] **9**, 147; Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 673.

chonin, Piperin, Strychnin und Veratrin weifse oder gelbe, von Caffeïn und Morphin keine Niederschläge. *Eisenchlorid* fällt die sauren Lösungen von Aconitin, Piperin, Strychnin, Veratrin gelb oder roth, von Atropin, Chinin, Cinchonin, Caffeïn und Morphin nicht.

O. Pape (1) schlägt vor, den Nachtheil der Unbeständigkeit der Farbenreactionen, welche manche Alkaloïde bei der Behandlung mit concentrirten Säuren zeigen, dadurch zu umgehen, dafs man die Basen mit dem Zehnfachen ihres Gewichtes Stärke vermischt. Er theilt die Farbenerscheinungen von krystallisirtem und nicht krystallisirtem *Digitalin*, von *Veratrin* und *Morphin* mit.

F. Selmi (2) giebt eine Modification Seines (3) Verfahrens, *giftige Alkaloïde aus Leichentheilen* auszuarbeiten.

E. Masing (4) wendet die von Mayer (5) vorgeschlagene *Bestimmungsmethode von Alkaloïden* mit Hülfe von Kaliumquecksilberjodid auch auf *Veratrin* und *Physostigmin* an und benutzt dasselbe Verfahren zur Controle der von Couërbe (6) und Weigelin vorgeschlagenen Formel des *Sabadillins* und der von letzterem Forscher aufgestellten Formel des *Sabatrins*.

Nach vergleichenden Versuchen von S. Wasilewsky (7) erweist sich das *Chloroform* als besseres Extractionsmittel verschiedener *Alkaloïde* aus Pflanzentheilen, wie Aether oder Benzin. Die Untersuchung erstreckt sich auf das *Hyoscyamin*, *Datorin* und *Atropin*.

A. Pöhl (8) benutzt die *Absorptionserscheinungen*, welche die *Alkaloïde* in Lösungen von bestimmten Concentrationen bei spectroskopischer Prüfung zeigen, als Hülfsmittel bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen, da bei Beurtheilung von Farbenreactionen mit blofsem Auge der Subjectivität des Beobachters ein zu grofser Spielraum gelassen wird. Die Absorptionstafeln

(1) Arch. Pharm. [3] 8, 238. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 32. — (3) Jahresber. f. 1873, 898. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 310. — (5) Jahresber. f. 1865, 735. — (6) Ann. Chem. Pharm. 9, 114. — (7) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 642. — (8) Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 353, 385, 417 u. 449.

von Morphin, Veratrin, Emetin, Chinin, Phloridzin, Codeïn, Papaverin, Cubebin, Digitalin und Brucin sind entworfen. Auch scheint die Zuhülfenahme der Circumpolarisation bei gerichtlichen Untersuchungen um so mehr geboten, als die Ausführung der Reaction ohne Stoffverlust vorgenommen werden kann und die Empfindlichkeitsgrenze für optisch-active Körper den Anforderungen entspricht. Die Circumpolarisation kann noch zum quantitativen Nachweise und, bei Veränderungen des specifischen Rotationsvermögens durch den Einfluſs verschiedener optisch-inactiver Lösungsmittel zur Charakterisirung und Diagnose der betreffenden optisch-activen Körper dienen. Pöhl entwirft eine Tabelle über die Art, die Gröſse und die Empfindlichkeitsgrenze der Drehung verschiedener Alkaloïde.

L. Liebermann (1) findet bei der forensischen Untersuchung eines Magens neben Arsen eine *eigenthümliche Substanz*, deren Verhalten lebhaft an *Coniin* erinnert, ohne daſs sie doch mit diesem Alkaloïd identisch ist. Sie läſst sich sowohl aus alkalischer als auch saurer Lösung mit Aether ausschütteln und hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers in Form einer bräunlich-gelben, harzigen, eigenthümlich riechenden Masse. Sie löst sich leicht in Alkohol und giebt mit Wasser eine alkalisch reagirende trübe Flüssigkeit. Diese Lösung trübt sich beim Erwärmen noch stärker und schmeckt säuerlich, schwach brennend. Die Substanz löst sich in saurem Wasser, zeigt alle Reactionen des Coniins, ist indessen nicht flüchtig und, soweit es sich nach einem Versuch erkennen, lieſs auch nicht giftig.

J. C. Bernelot Möns (2) beschreibt das von Ihm in Java zur *Bestimmung der Chinaalkaloïde* angewendete Verfahren, da Seine Resultate von den Stöder'schen (3) bedeutend abweichen. Zunächst zeigt Er, daſs die von Stöder benutzten Methoden zu falschen Zahlen führen müssen und daſs der von diesem angegebene Wassergehalt der Rinden zu niedrig ist.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 151; N. Rep. Pharm. 25, 375. — (2) Arch. Pharm. [3] 9, 24. — (3) Siehe de Vrij, Jahresber. f. 1875, 978.

Ehe man die Untersuchung der Rinden vornimmt, verschaffe man sich genaue Kenntnifs ihrer Art. Ein Gramm des durch Seidengaze gesiebten Pulvers wird zur Bestimmung des Wassers in einem vollkommen trockenen Luftstrom auf 125° erhitzt. Zur Alkaloïdbestimmung dienen 25 bis 50 g des nämlichen Pulvers. Dasselbe wird mit 25 g frisch gebranntem Kalk und 500 cbcm Weingeist von 94 Proc. ausgezogen. Die weiteren Operationen bestehen zunächst in einer Reinigung der Basen. Es werden die Sulfate bereitet, diese mit Natronlauge zerlegt und die Basen in salzs. Salze verwandelt. Alsdann erfolgt die Trennung der Basen von einander, welche mit Hülfe von Seignettesalz vorgenommen wird, da sich weins. Cinchonidin fast nicht, weins. Chinin in 1500 Thl., weins. Chinidin in 30 Thl., weins. Cinchonin in circa 35 Thl. Seignettesalzflüssigkeit bei 24° löst. Aufser Spuren der erstgenannten Salze und den letzteren bleiben noch ein amorphes Alkaloïd und das Chinamin in Lösung. Das Chinidin läfst sich von dem Cinchonin leicht in Form des jodwasserstoffs. Salzes trennen, da sich nur das Salz der letzteren Base leicht in Wasser und Alkohol löst. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Chinidinjodhydrats mit 0·7168 multiplicirt entspricht der Menge der Base. Aus dem mit dem amorphen Alkaloïd verunreinigten Cinchoninjodhydrat wird die Base dadurch abgeschieden, dafs man das gewogene Gemisch mit Hülfe von 40 procentigem Alkohol, worin sich nur die amorphe Base leicht löst, behandelt. Die Trennung des Chinins vom Cinchonidin erfolgt je nach den Mengenverhältnissen, in welchen sich die Basen befinden, in etwas abgeänderter Weise, immer aber mit Aether. Ein Theil Cinchonidin verlangt nämlich 170 Thl. dieses Mittels zur Lösung. Den noch beim Chinin gebliebenen Rest dieser Base entfernt man durch Darstellung der Sulfate in alkoholischer Lösung, unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse. Das schwefels. Chinin ist bei 120° zu trocknen und zu wägen. Dasselbe enthält 86·86 Proc. Chinin.

H. Allen (1) beschreibt eine Methode, den Gehalt ver-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 964; Anal. **1**, 2, 19.

schiedenartiger Gemische an *Chinin* festzustellen. Demzufolge bringt man die auf etwa 10 bis 15 cbcm eingeengte Flüssigkeit in ein cylindrisches Gefäfs, fügt so viel Ammoniak zu, bis dessen Geruch vorwaltet und überschichtet das Ganze mit dem gleichen Volum Aether. Das Gefäfs wird dicht verschlossen und der Inhalt einigemal durcheinander geschüttelt. Das durch das Ammoniak in Freiheit gesetzte Chinin geht in Lösung. Nachdem sich die Flüssigkeiten geschichtet haben, wird der Aether abgehoben, der Procefs noch ein bis zweimal wiederholt und die ätherische Lösung verdunstet. Das Chinin bleibt in zu weiterer Prüfung geeignetem Zustand zurück. Der Rückstand besitzt ziemlich constante Zusammensetzung, ist aber nicht das Trihydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$, sondern nähert sich eher dem Monohydrat, von welchem es sich indessen noch durch den Mindergehalt von etwa 1 Proc. Wasser unterscheidet. Multiplicirt man sein Gewicht mit dem Factor 1·289, so kommt man zu der ihm entsprechenden Menge Sulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)$, $2\,H_2SO_4$ $7\,H_2O$. Die beschriebene Methode giebt, wie zahlreiche Versuche zeigen, ziemlich zufriedenstellende Resultate und läfst sich vortheilhaft z. B. zur Bestimmung des Chinins in dem Gemenge seines citronens. Salzes mit citronens. Eisen benutzen.

A. N. Palmer (1) wendet eine ähnliche Methode wie die von H. Allen zur Bestimmung *von Chinin bei Gegenwart anderer Substanzen* beschriebene an, findet aber, dafs sich der Aether in manchen Fällen zweckmäfsig durch Chloroform ersetzen läfst. Seine Versuche beweisen, dafs der Ueberschufs an Alkali, welcher zum Fällen des Chinins angewendet wurde, sowie die Gegenwart von Glycerin oder Zucker die Genauigkeit der Resultate nicht im geringsten beeinträchtigen. Ist dem Chininsalz indessen citronens. Ammoniak beigemengt, so verwendet man zum Ausschütteln des gefällten Chinins besser Chloroform, da es der wässerigen Lösung durch Aether nicht vollkommen entzogen wird. Hierauf ist Rücksicht zu nehmen bei der Bestimmung des

(1) Pharm. J. Trans. [3] **2**, 89.

Chinins in den Eisenchinin- und Chininnitraten, da diesen immer Ammoniumnitrat beigemengt ist.

F. A. Flückiger (1) beobachtet, dafs eine bis zur Entfärbung verdünnte *Colchicinlösung* sehr gut zur Entdeckung *von Mineralsäuren* verwendet werden kann. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure färben die Lösung hervortretend gelb. Fügt man einer solchen Lösung einen Tropfen Salzsäure zu, so färbt sie sich blauviolett. Engt man eine mit einem Tropfen Salpetersäure versetzte Colchicinlösung stark ein und fügt eine Spur essigs. Natron zu, so färbt sich die Lösung orange. Säuert man eine Colchicinlösung mit Schwefelsäure an und fügt etwas eines im Verhältnifs von 50 : 13·5 bereiteten Gemisches von Jodkalium und Jodquecksilber zu, so entsteht ein Niederschlag. Nach dieser Methode läfst sich noch $^1/_2$ Proc. Schwefelsäure im Essig nachweisen.

C. R. A. Wright (2) berichtet über die *Alkaloïde* des *Aconitins*. Aconitus Napellus enthält nur ein krystallisirtes Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{33}H_{43}NO_{12}$, welches indessen bei Behandlung mit verschiedenen Säuren äufserst leicht in verschiedene Abkömmlinge zerfällt.

R. Godeffroy (3) beobachtet, dafs die *Silicoduodeciwolframsäure* mit den *Alkaloïden* schwer lösliche Salze liefert. Bei Anwesenheit von $^1/_{15000}$ Atropinchlorid, $^1/_{50000}$ Chininchlorid und $^1/_{200000}$ Cinchoninchlorid in Lösungen entstehen auf Zusatz jener Säure deutliche Trübungen.

Nach K. J. Bayer (4) bestimmt man die Menge der in Garnen befindlichen *Schafwolle*, indem man die bei 100° getrocknete Probe mit einem Gemisch von 4 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser während längerer Zeit in Berührung läfst. Die Baumwolle geht vollkommen in Lösung. Der Schaf-

(1) Pharm. J. Trans. [3] **7**, 372; N. Rep. Pharm. **25**, 18. — (2) Anal. **1**, 150. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1792; Arch. Pharm. [3] **9**, 147 und 484; N. Rep. Pharm. **25**, 742; Russ. Zeitschr. Pharm. 1876, 673. — (4) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 295; Dingl. pol. J. **221**, 387.

wolle anhaftende Farbstoffe oder deren Zersetzungsproducte werden mit Alkohol entfernt.

Ed. Puchot (1) findet, dafs gewisse stickstoffhaltige organische Substanzen, namentlich Albumin, die Jodstärkereaction verhindern. In Wasser suspendirtes Jodamylum verliert auf Zusatz von Albumin die Farbe, andererseits bringt eine gesättigte wässerige Jodlösung in einer mit Albumin versetzten Stärkelösung keine Färbung hervor. Jodlösung wird auch direct von Albumin entfärbt. Ein zerriebenes Gemenge von Stärkemehl und Albumin wird auf Zusatz von Jodlösung nur vorübergehend gebläut.

Pattinson und Stead (2) beschreiben Methoden zur Entdeckung von Verfälschungen des *Hafermehls mit Gerstenmehl.* Mit Anwendung des Mikroskops wird die Gleichartigkeit des in geeigneter Weise präparirten Mehles mit einer bekannten Mischung erforscht. Da Gerstenmehl härter wie Hafermehl ist, gründen Sie auf diese Eigenschaft eine Trennungsmethode.

H. Vohl (3) beschreibt eine Methode, welche gestattet, etwaige *Verfälschungen des Mehls* mit anorganischen Stoffen binnen wenigen Minuten qualitativ nachzuweisen. Das zu untersuchende Mehl wird mit reinem (besonders schwefelsäurefreiem) Kalisalpeter, dem man zweckmäfsig das 5 bis 6-fache Gewicht kohlens. Natronkalis hinzugefügt hat, verpufft. Nach dem Verpuffen wird die Schmelzmasse mit Wasser aufgenommen. War reines Mehl zugegen, so erhält man eine nur durch wenige Flocken schwach getrübte Lösung. Wird diese mit Salzsäure angesäuert und ihr Chlorbaryum zugefügt, so darf sie nur opalisiren; denn 10 g Roggenmehl enthalten nur 0·00023 g, eben so viel Weizenmehl 0·00034 g Schwefelsäure. Uebersättigt man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Ammoniak, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehl vollkommen klar. Eintretende Trübung würde auf Thonerdeverbindungen deuten.

(1) Compt. rend. 82, 225; Zeitschr. anal. Chem. 1876, 460. — (2) Chem. News 34, 194. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1660.

A. Soldaini (1) benutzt eine alkalische Lösung von Kaliumkupfercarbonat zum Nachweise *von Traubenzucker*. Das sehr haltbare und auch bei längerem Kochen beständige Reagens wird bereitet durch Lösen von 15 g gefälltem Kupfercarbonat und 416 g Kaliumdicarbonat in 1400 cbcm Wasser. Traubenzucker, Fruchtzucker und Milchzucker, nicht aber glycosefreier Rohrzucker, Dextrin oder Stärkezucker, reduciren das Reagens. Auch Weinsäure, Harnsäure und normaler Urin sind ohne Wirkung auf dasselbe, Gerbsäure und Ameisensäure scheiden dagegen in der Wärme Kupferoxydul daraus ab.

E. Perrot (2) fügt dem schon von Buignet (3) beschriebenen Verfahren der *Zuckerbestimmung* einige Modificationen bei. Man löse 39·275 g trockenes Kupfervitriol in 1000 cbcm Wasser und bereite eine Lösung von 25 g reinem Cyankalium in 1000 cbcm Wasser. Zur Bestimmung des Wirkungswerthes der letzteren Flüssigkeit füge man zu 10 cbcm derselben 20 cbcm Ammoniak und so viel Kubikcentimeter der Kupferlösung, bis sich die Flüssigkeit eben blau färbt. Will man nun den Zuckergehalt einer Lösung bestimmen, so reducire man dieselbe wie üblich nach dem Fehling'schen Verfahren, filtrire, wasche das Kupferoxydul zunächst mit Wasser aus und löse es alsdann auf dem Filter in mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Salpetersäure. Das Filtrat wird auf 100 oder 150 cbcm verdünnt und der Kupfergehalt der Lösung bestimmt.

R. Sachse (4) bestimmt den *Zucker* quantitativ mit einer alkalischen Jodquecksilberlösung. Dieselbe wird bereitet durch Auflösen von 18 g reinem Jodquecksilber und 28 g Jodkalium in Wasser, Zusatz von 80 g Aetzkali und Verdünnen auf ein Liter. Die Endreaction erkennt man daran, daſs ein Tropfen des Gemisches mit einer alkalischen Zinnoxydullösung keine braune Fällung mehr giebt. 40 cbcm der Lösung enthalten

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 322; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1126 (Corresp.); Dingl. pol. J. 222, 502. — (2) Compt. rend. 83, 1044. — (3) Jahresber. f. 1860, 537. — (4) Dingl. pol. J. 221, 570.

0·72 g Jodquecksilber, welchen 0·150 g Traubenzucker entsprechen.

A. Riche und Ch. Bardy (1) schlagen auch zur *technischen Bestimmung des Rohzuckers* die übliche Prüfung mittelst des Polarisationsapparats vor. Zur Gewinnung vergleichbarer Zahlen werden 80·95 g Zucker in 160 bis 180 cbcm kalten Wassers gelöst, absetzen lassen und in einen Kolben decantirt. Nach 4 bis 5 maligem Auswaschen des Rückstandes verdünnt man auf 250 cbcm. Der Aschengehalt wird bestimmt durch Zusatz von 1 cbcm Schwefelsäure zu 10 cbcm dieser Flüssigkeit, Eindampfen resp. Einäschern in einer Platinschale. Der Kalk, welcher sich in Zuckerlösungen findet, läfst sich mit Hülfe von Kohlensäure leicht nachweisen und als oxals. Salz bestimmen. Der Einflufs verschiedener Salze auf die Ablenkung ist von untergeordneter Bedeutung.

A. Springer (2) zeigt, dafs das Auffinden von *Zucker in Branntweinen*, welche lange in eichenen Fässern lagerten, keineswegs die Annahme rechtfertige, dafs dieser Körper zum Verfälschen zugesetzt worden sei, da Zucker in Folge der Gegenwart von Holz, Tannin und Gallusgerbsäure erzeugt werde.

Vidau (3) beobachtet, dafs ein Gemenge gleicher Theile Salzsäure und Sesamöl, bei Gegenwart von nicht weniger als 1 mg Rohr- oder Trauben*zucker* auf den Kubikcentimeter des Gemisches, eine ausgesprochene Rosafarbe annimmt.

H. C. Humphrey (4) bespricht die verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des *krystallisirten Zuckers* in den zur Raffinerie bestimmten *Rohzuckern* dienen und erkennt die von Scheibler (5) gegebene als die geeignetste an.

R. F. Smith (6) theilt eine Tabelle mit, welche nach einer Untersuchung verschiedener *Rohrzuckerarten* von Lotmann entworfen wurde. Die Zuckersorten wurden nach dem Scheibler'schen (7) Verfahren untersucht, welches indes-

(1) Dingl. pol. J. 221, 466. — (2) Am. Chemist 7, 208. — (3) Pharm. J. Trans. [3] 6, 284. — (4) Chem. News 32, 265. — (5) Jahresber. f. 1872, 1030. — (6) Chem. News 32, 225. — (7) Jahresber. f. 1872, 1030.

sen gegenüber der französischen Methode etwas zu hohe Resultate angiebt und wahrscheinlich deshalb nicht allgemeinen Eingang finden wird. Die Existenz des von verschiedenen Seiten angenommenen amorphen Zuckers hält Smith nicht für hinlänglich erwiesen. Er schreibt den Alkalisalzen organischer Säuren krystallisationshemmendes Bestreben zu. Im Allgemeinen findet Er, daſs je langsamer unter sonst gleichen Umständen die Bewegung einer Flüssigkeit durch eine Capillarröhre, um so geringer ihre Neigung zur Krystallisation ist. Betreffs der Angaben Humphrey's (1) über die optische *Inactivität* mancher *Glucosearten* bemerkt Er, daſs, soweit Ihm bekannt, dieſs nie bei Rohrzucker zutreffe, jedoch reichlich der Fall sei bei *Dattelzucker* oder dem Zucker mancher Früchte.

C. Neubauer (2) findet, daſs die im käuflichen Traubenzucker vorhandenen *unvergährbaren Substanzen*, deren Menge bei 18 Proc. Wassergehalt des ersteren etwa 20 Proc. von dessen Gewicht ausmacht, ein bedeutendes Vermögen besitzen, den polarisirten Lichtstrahl nach rechts abzulenken. Um diesen unvergährbaren Theil des Traubenzuckers zu gewinnen, ist es nur nothwendig, die Dextrose durch Gährung vollkommen zu entfernen. Der Rückstand scheint indessen keine einheitliche Substanz zu sein. Seine physikalischen Eigenschaften erschweren die Reinigung ungemein. In chemischer Beziehung ist der Körper als intermediäres Glied zwischen Gummi und Zucker zu betrachten. In den letzteren läſst er sich durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zum gröſsten Theil überführen. Reinen Traubenzucker kann man leicht nach einer Modification der Schwarz'schen Methode (3) erhalten. 5 bis 600 cbcm Alkohol von 80 Proc. werden mit 30 bis 40 cbcm rauchender Salzsäure versetzt und wird in diese Mischung successive fein gepulverter weiſser Rohrzucker eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit gesättigt ist, wird sie abgegossen und

(1) Jahresber. f. 1875, 967. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 188; Dingl. pol. J. 219, 146. — (3) Jahresber. f. 1872, 1036.

in einem bedeckten Gefäfse der Krystallisation überlassen. Die sich ausscheidenden Traubenzuckerkrystalle werden bis zur neutralen Reaction der ablaufenden Flüssigkeit mit Alkohol gewaschen, dann an der Luft getrocknet und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Dextrose und Levulose lassen sich aus dem Moste in Form der Kalksalze leicht abscheiden und diese sich mittelst Alkohols leicht von jenen trennen. Neubauer beobachtet, dafs alle guten Moste die Polarisationsebene des Lichtes nach links drehen und sucht durch fortgesetztes Prüfen nach einer Entscheidung der Frage, ob im Traubenmoste neben Levulose und Dextrose noch Rohrzucker vorkommt und ob sich erstere in demselben Verhältnisse wie im Invertzucker vorfinden. Die feinsten Weine, mit einem Levulosegehalt von 4 bis 15 Proc., lenken die Polarisationsebene nach links ab. Weine, welche mit Traubenzucker gallisirt worden sind, enthalten natürlich viel Extractstoffe, ziemlich viel Alkohol und drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Der Alkoholgehalt von mit Rohrzucker gallisirten Weinen ist allerdings viel erheblicher, diese enthalten aber nur wenig Extract und wirken nicht auf den Lichtstrahl. Zur Ausführung der optischen Prüfungen wird zweckmäfsig das Wild'sche Polaristrobometer benutzt.

Nach D. Vitali (1) gelingt es, dem *Biere* beigemengte *Pikrinsäure* mit Amylalkohol zu entziehen. Dieselbe läfst sich sodann durch ihre bekannten Reactionen nachweisen.

F. A. Haarstick (2) benutzt die von Ihm ebenfalls gemachte Entdeckung, wonach der käufliche Traubenzucker eine stark rechts drehende, nicht vergährbare Substanz enthält, zur Untersuchung, ob bei der *Bereitung von Bieren Traubenzucker verwendet* wurde. 1 l Bier wird auf dem Wasserbad zum Syrup abgedampft, der Rückstand allmählich mit 300 cbcm Alkohol von 90 Proc., alsdann mit zur vollkommenen Abscheidung des Dextrins genügenden Mengen 95 procentigen Alkohols

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 466. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 565; Chem. Centr. 1876, 201.

versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wird filtrirt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand in 1 l destillirtem Wasser gelöst und mit Hülfe von ausgewaschener Hefe bei 20° vergähren lassen. Nach 4 Tagen ist die Gährung beendet. Biere, welche ohne Zusatz von Traubenzucker bereitet wurden, zeigen keine, solche, welche Traubenzucker enthalten, mehr oder minder starke Rechtsdrehung der Polarisationsebene.

H. W. Vogel (1) benutzt das Spectroskop bei der Untersuchung der *Weine* auf fremde *Farbstoffe*, da seine Verwendung in vielen Fällen von gröfstem Nutzen ist. Zunächst bestätigt Er die von Böttger (2) stammende Angabe, dafs mit Malven gefärbter Wein auf Zusatz von Kupfervitriol entfärbt wird und findet, dafs dasselbe Reagens die gleiche Wirkung auf alte und junge reine Weine ausübt, während es Heidelbeertinctur nicht verändert, Kirschsaft, Malvenextract und Fuchsin enthaltenden Wein violett, Rheinweidenbeeresaft blau färbt. Die spectroskopische Reaction des Fuchsins wird durch Kupfervitriol nicht vernichtet. Das alkoholische Extract frischer blauer Weinbeerhäute nimmt auf Zusatz von Kupfervitriol eine intensiv violette Färbung an. In einer Tabelle sind die spectroskopischen Reactionen der violett gefärbten Flüssigkeiten angegeben. Das Fauré'sche Reagens (Gelatine und Tannin) entfärbt stark gefärbte Weine nicht vollkommen, eben so wenig empfiehlt sich die Anwendung von Bleiessig zu diesem Zweck. Da Bleiessig indessen Heidelbeersaft vollkommen entfärbt, Kirschsaft nur theilweise fällt und selbst bei Gegenwart von Alkohol nicht entfärbt, so kann derselbe zur Unterscheidung dieser Farbstoffe von Nutzen sein. Mit Fuchsin gefärbter Wein wird durch Bleiessig nicht entfärbt. Das Fuchsin läfst sich an dem bekannten Absorptionsstreifen, welcher zwischen D und E der Scala liegt, erkennen. — Vogel beschreibt ferner das Verhalten des alkoholischen Extractes blauer Weinbeerenhäute gegenüber verschiedenen Reagentien,

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1906. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 107.

desgleichen die Eigenschaften des Farbstoffs der Rheinweidenbeere, sowohl für sich, als auch wenn diese mit Most vergohren waren. Auch das Verhalten von Most, welchem vor der Gährung Malvenblätter zugesetzt worden war, findet Erwähnung.

E. Jacquemin (1) beobachtet, dafs *Schiefsbaumwolle* erwärmtem *Wein* augenblicklich *das Fuchsin* entzieht. Dasselbe Verhalten zeigt sie zwar auch gegenüber Orseille, doch läfst sich dieser Farbstoff mit Hülfe von Ammoniak leicht von Fuchsin unterscheiden, da Fuchsin eine farblose Orseille, jener eine violette Lösung damit liefert. Auch mit Hülfe von Leinwand läfst sich Fuchsin im Wein nachweisen. Eine gröfsere Menge Wein wird bis zum Austreiben des Alkohols gekocht, alsdann ein benetzter Leinwandfaden eingehängt und die Flüssigkeit bei schwachem Sieden auf die Hälfte abgedampft. Aufserdem erkennt man Fuchsin dadurch, dafs man in einen Scheidetrichter 100 bis 200 ccm entgeisteten Wein bringt, denselben mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausschüttelt. In die farblose ätherische Lösung bringt man Leinwand, welche nach dem Verdunsten des Aethers bei Anwesenheit von Fuchsin eine rothe Färbung annimmt.

A. Gautier (2) untersucht *Rothweine auf Verfälschungen* mit fremden Substanzen, giebt eine Zusammenstellung der dazu dienenden Stoffe und beschreibt das Verhalten des Weinfarbstoffes gegenüber einer Anzahl Reagentien. In einer grofsen Tabelle sind die Reactionen natürlicher und verfälschter Weine zusammengestellt. Letztere wurden bereitet durch Vermischen der mit 10 Proc. Alkohol versetzten wässerigen Farblösung von der nämlichen Intensität wie natürlicher Wein, mit 4 Thl. reinen Weines, Zusatz von $^1/_{10}$ des Volums Eiweifslösung, Schütteln und Filtriren. In einer weiteren Tabelle finden sich die Farbenreactionen zusammengestellt, welche 3 bis 6 Monate alte Rothweine zeigen, bei welchen die fremden Farbstoffe in einer

(1) Compt. rend. **83**, 70; Anal. **1**, 148; Bull. soc. chim. [2] **26**, 68. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 372 und 475; Arch. Pharm. [3] **9**, 486; Anal. **1**, 109 und 131; Bull. soc. chim. [2] **25**, 435 und 483 u. 580.

Menge angewendet wurden, dafs ihre färbende Kraft im Verhältnisse von 12 bis 25 Proc. zur Gesammtintensität steht.

P. Guyot und R. Ridoux (1) beschreiben eine Methode, welche den *Nachweis von Fuchsin und Rosolsäure*, wenn diese gleichzeitig zum Färben des Weins benutzt wurden, gestattet. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einer Flasche mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. War Fuchsin vorhanden, so färbt sich der Aether auf Zusatz von etwas Essigsäure roth. Jedenfalls nimmt eine eingetauchte Flocke Schiefsbaumwolle diese Färbung an. In der von dem Aether getrennten wässerig-ammoniakalischen Flüssigkeit findet sich die etwa vorhandene Rosolsäure. Zum Nachweis derselben wird das überschüssige Ammoniak verjagt und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, worauf eine Gelbfärbung eintreten mufs. Der wesentlichste Unterschied des Fuchsins von der Rosolsäure ist in Folgendem markirt. Schichtet man die ätherische Lösung der Farbstoffe über etwas wässeriger Essigsäure, so färbt sich deren Oberfläche auf Zusatz von Ammoniak nur bei Anwesenheit von Rosolsäure roth. Noch besser lassen sich die Körper in folgender Weise erkennen. Der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit werden beide Farbstoffe mittelst Aether entzogen. Auf Zusatz von etwas Ammoniak zu dem Aether verschwindet seine rothe Färbung (Fuchsin), dagegen tritt an der Oberfläche der wässerigen Ammoniakschicht die durch die Neutralisation der Rosolsäure bedingte Rothfärbung ein.

M. Fordos (2) theilt zwei Verfahren mit, welche es gestatten, die kleinsten Mengen *Fuchsin im Weine* nachzuweisen. Man versetze 10 cbcm Wein mit 1 cbcm reinem Ammoniak, füge 10 cbcm Chloroform zu und bringe dieses durch wiederholtes Umkehren des Gefäfses, in welchem sich die Flüssigkeiten befinden, in innige Berührung mit dem Gemenge, doch so, dafs keine Emulsion entsteht. Hierauf trenne man das Chloroform

(1) Compt. rend. **83**, 982. — (2) Compt. **83**, 980 und 1045; Bull. soc. chim. [2] **26**, 487 und 530.

von der wässerigen Flüssigkeit, bringe es in Berührung mit 1 cbcm Wasser und übersättige es mit Essigsäure. Dadurch wird dem Chloroform das Fuchsin entzogen und die wässerige Lösung geröthet. Oder man versetze dasselbe Gemisch von Wein und Ammoniak mit 5 cbcm Chloroform und werfe nach eingetretener Schichtung der Flüssigkeiten in dieses einen Krystall Citronensäure von 2 bis 3 g Gewicht. Die Säure neutralisirt das Ammoniak und das Fuchsin wird in Folge dessen mit schön rother Farbe auf dem Krystall niedergeschlagen. — Eine ähnliche Prüfung auf Fuchsin und andere färbende Substanzen im Wein ist von Ch. Girard (1) beschrieben.

E. Bouilhon (2) beschreibt ein Verfahren, welches gestattet, *Spuren von Fuchsin* im Weine nachzuweisen. Demnach werden etwa 500 cbcm des zu untersuchenden Weines zu 125 cbcm abgedampft, 20 g Barythydrat zugefügt und erwärmt, wodurch vorhandene Rosanilinsalze zersetzt werden. Nach dem Filtriren wird die erkaltete Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Bei Anwesenheit irgend erheblicherer Mengen Fuchsin färbt sich die ätherische Lösung nach Zusatz einiger Tropfen 8 procentiger Essigsäure roth. Tritt diefs nicht sofort ein, so hänge man einige Seidenfäden in die Flüssigkeit, füge zu dieser einige Tropfen Wasser und verdunste den Aether. Die Seidenfäden werden durch vorhandenes Fuchsin roth gefärbt.

L. Lamattina (3) verwendet Braunstein zum Nachweise, ob ein *Wein künstlich, insbesondere durch Fuchsin* gefärbt ist. Natürlicher Wein verliert beim Schütteln mit grob gepulvertem reinem Braunstein seine Farbe völlig, künstlich gefärbte Weine bewahren dieselbe. Ist dem Braunstein indessen Eisen beigemengt, so bleibt auch reiner Wein gelb gefärbt. In diesem Falle behandle man den abfiltrirten Braunstein mit Alkohol, welcher nur die künstlichen Farben auflöst. War dem Wein Fuchsin beigemischt, so zeigt der ablaufende Alkohol eine blauviolette Farbe.

(1) Monit. scientif. [3] 6, 1274. — (2) Compt. rend. 82, 859. — (3) Compt. rend. 82, 564.

Das natürliche Aussehen des Farbstoffs macht sich geltend, wenn man dem Alkohol zunächst concentrirte Essigsäure und dann einige Tropfen Ammoniak zufügt.

Nach einer Mittheilung (1) erkennt man die Verfälschung von *Rothwein mit Malvenblüthen*, indem man 10 cbcm des Weines mit 90 cbcm destillirten Wassers verdünnt und 30 cbcm dieses Gemisches mit 10 cbcm einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol versetzt. Bei Anwesenheit von Malvenfarbstoff tritt entweder rein blaue oder blauviolette Färbung auf.

Nach A. Dupré (2) lassen sich die färbenden Materien des *Campeche-*, des *Brasilienholzes* und der *Cochenille*, wenn sie zum Färben von Rothwein benutzt wurden, von dessen natürlichem Farbstoff leicht durch Dialyse trennen, da sie Krystalloïde sind.

Nach A. Hilger (3) ertheilt Aetzkalk dem echten *Rothwein* eine braune oder mehr schmutzig-blaugraue, allmählich ins Braune übergehende Farbe, seltener eine vorübergehende Grünfärbung. Heidelbeersaft wird zunächst intensiv blau gefärbt, welche Färbung allmählich ins Grüne übergeht. Der Malvenfarbstoff wird sofort grün. Der Farbstoff der Kermesbeere wird sofort zerstört und gelb. Die in den beiden letzten Fällen auftretenden Färbungen gehen allmählich in schmutziges Braun über. Fuchsin wird sofort entfärbt. Auf einem Stück Kreide erzeugen Tropfen Wein, welcher mit Heidelbeer- oder Himbeersaft versetzt ist, eine blaue, ins Violette spielende Färbung. Malvenfarbstoff veranlaſst unter gleichen Umständen blaue oder grüne Färbungen, Kermesfarbstoff und Fuchsin bleiben unverändert. Echter Wein erzeugt auf diese Weise eine braune bis schiefergraue Färbung. In einer Tabelle werden das Verhalten von echtem Wein, von Fuchsin, sowie den vergohrenen Farbstofflösungen von Malven, Heidelbeeren, Kermesbeeren, gegen concentrirte Aetzkalilösung, Ammoniak, concentrirte Kupfervitriollösung, Amylalkohol und nascirenden

(1) N. Rep. Pharm. **25**, 743. — (2) Anal. **1**, 26. — (3) N. Rep. Pharm. **25**, 481.

Wasserstoff (Zink und Salzsäure dargelegt). Wasserstoff entfärbt junge Weine rasch, ältere langsam.

J. Macagno (1) beansprucht die Priorität für die irrthümlicher Weise Maumené zugeschriebene Methode der *Bestimmung von Glycerin und Bernsteinsäure in Weinen* (2).

C. A. Cameron (3) berichtet, daſs die *fixen Bestandtheile des Port- und Sherryweins* oft zur Hälfte aus Rohrzucker bestehen, dessen Menge sich am besten mit Hülfe des Dubosq-schen Polariskops bestimmen läſst.

G. Husson (4) beschreibt eine Methode, den *Fuchsingehalt künstlich gefärbten Weines* zu bestimmen. Eine gewisse Menge Wein wird mit Ammoniak übersättigt und in die Flüssigkeit ein Leinwandfaden getaucht. An dem vertical gehaltenen benetzten Faden läſst man einen Tropfen Essigsäure herablaufen. Bei Anwesenheit von Fuchsin färbt sich der Faden roth. Das reine Fuchsin scheint nicht giftig zu sein; kleine Mengen Arsen, mit welchen es verunreinigt ist, lassen sich leicht quantitativ bestimmen mittelst der dem Arsenwasserstoff zukommenden Eigenschaft, eine Lösung von Jod in Benzol zu entfärben. Zur Ausführung bedarf es daher nur der Herstellung von Normallösungen.

Nach van Gelder (5) ist das Verfahren von Lammatine (6) zum *Nachweise färbender fremder Materien im Weine* nur bei Campecheholzauszug und Cochenille verwendbar, nicht bei Anilin.

W. Pillitz (7) giebt eine eingehende Kritik der Klosterneuburger- und der von Babo'schen Mostwaage, deren Construction auf falschen Vorstellungen beruht und von Ihm als unrichtig nachgewiesen wird. Nach einer ausführlichen Untersuchung über die Entwickelung des Mostes während des Reifens der Trauben, in welcher auf die Variationen des specifischen

(1) Chem. News 33, 128. — (2) Jahresber. f. 1875, 966. — (3) Anal. 1, 99. — (4) Compt. rend. 83, 199; Dingl. pol. J. 222, 399. — (5) Anal. 1, 77. — (6) Siehe Jahresber. f. 1875, 990. — (7) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 255.

Gewichtes, der Mengen des Gesammtextractes, des Zuckers, wie ihn die Fehling'sche oder die von Babo'schen Probe ergeben und der Säuren Bedacht genommen wurde, construirt Er, gestützt auf Seine Resultate, eine *Mostwaage*. Bezüglich der zur Ausführung dieser Bestimmungen nothwendigen Operationen mag erwähnt werden, daſs der Extract durch Abdampfen des Mostes im Vacuum bereitet und daſs der Zucker nach Vornahme der Fehling'schen Probe nach dem Schwarz'schen Verfahren durch Titration des erzeugten Kupferoxyduls mit Chamäleonlösung bestimmt wird. Aus Seinen Versuchen ergiebt sich, daſs während der Reife wohl der Zuckergehalt des Mostes vermehrt wird, die Menge der übrigen Bestandtheile desselben aber constant bleibt. Diese Constante entspricht der Zahl 4,3 des Balling'schen Saccharometers. Bringt man daher an diesem Instrument dort, wo die Zahl 4,3 steht, den Nullpunkt an, so kann es jetzt zur Bestimmung des Zuckergehaltes im Moste verwendet werden. Auf dem Instrument finden sich noch die dem Gesammtextracte entsprechenden specifischen Gewichte verzeichnet.

G. W. Wigner (1) beschreibt eine einfache Methode zur *Bestimmung des specifischen Gewichtes des Fettes* in hohen Temperaturen.

N. Gerber (2) benutzt zur Bestimmung des Fett-, Caseïn- und Albumingehaltes der Milch einen eigenthümlichen Apparat. Derselbe besteht aus einem lufttrocken gewogenen Fläschchen, auf welchem ein trichterförmiger, am anderen Ende in geeigneter Weise mit einem Liebig'schen Kühler verbundener Aufsatz ruht. Nachdem eine gewisse Menge Milch nach dem Zusatz von Wasser und Essigsäure unter Erwärmen zum Gerinnen gebracht ist, wird filtrirt und das Coagulum auf einem bei 110° getrockneten Filter gesammelt. Das Filtrat wird gekocht und auf $^{1}/_{3}$ seines Volums abgedampft, der sich dabei ausscheidende Niederschlag zum früheren gegeben und mit Wasser ausgewaschen.

(1) Anal. 1, 145. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 656.

Sowie das Ablaufende neutrale Reaction behält, bringt man das Filter in den trichterförmigen Aufsatz, wäscht den Niederschlag mit etwas Alkohol aus und giebt in das Fläschchen $^3/_4$ von dessen Volum Aether. Hierauf wird der Apparat zusammengestellt und erwärmt. Der Aether entzieht dem Coagulum das Fett, welches sich in dem Fläschchen sammelt und nach dem Entfernen des Aetheralkohols gewogen wird. Das auf dem Filter bleibende Gemenge von Caseïn und Albumin wird vereinigt gewogen.

T. Redwood (1) beschreibt eine Methode zur Bestimmug der *Schmelzpunkte von Butter* und anderer Fette.

E. H. von Baumhauer (2) beschreibt eine neue *Methode der Milchanalyse* für den technischen Gebrauch.

J. Pattinson (3) giebt Analysen einer an festen Bestandtheilen aufserordentlich armen *Milch*. Dieselbe zeigt gleichzeitig den höchsten Kochsalzgehalt, welcher bis jetzt bei der Untersuchung von Milchsorten nachgewiesen wurde.

E. W. F. Jones (4) theilt eine grofse Anzahl *Milchanalysen* mit.

H. W. Vogel (5) bespricht in eingehender Weise das *spectralanalytische Verhalten des Blutes*, unter Berücksichtigung des Spectrums einer alkalischen Indigcarminlösung. [Reichardt (6).] Die blutrothe alkalische Indigcarminlösung wird durch Kochen von Indigcarmin mit Kalilauge von 1·4 spec. Gew. bereitet. Sie hat folgende Kennzeichen. Dicht bei der Linie D tritt ein bis zur Mitte zwischen D und E reichender Streif auf, welcher an beiden Rändern etwas verwaschen ist. Der Streif verblafst beim Abkühlen der Lösung und verschwindet nach völligem Erkalten derselben. Die erkaltete Flüssigkeit ist grün gefärbt. Schwefelammon verändert die Spectralreaction der Flüssigkeit nicht. Die verdünnte alkalische Blutlösung ist heifs grün, kalt rothgelb gefärbt. Die Spectralreaction der

(1) Anal. 1, 51. — (2) Am. Chemist 7, 191. — (3) Anal. 1, 47. — (4) Anal. 1, 74. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 587. — (6) Jahresber. f. 1875, 1000.

alkalischen Blutlösung unterscheidet sich bestimmt von der, welche die Indiglösung liefert. Der Streif, welchen die alkalische Blutlösung liefert, verschwindet, wenn die Flüssigkeit heftig mit Luft geschüttelt wird. Auf Zusatz von Schwefelammon kehrt er sofort in sehr intensiver Weise zurück. Mit Hülfe von Schwefelammon läfst sich Indigcarmin von Blut selbst dann unterscheiden, wenn beide Stoffe mit einander gemengt sind. — Vogel bespricht aufserdem das spectralanalytische Verhalten des mit Kohlenoxyd gesättigten Blutes.

Chr. Gänge (1) vergleicht das *spectroskopische Verhalten alkalischer Lösungen von Blut und Indigcarmin* (2). Die noch rothe warme Lösung des Indigcarmins besitzt ein schwarzes Absorptionsband, welches zwischen D und E liegt, scharfe Contouren zeigt, jedoch schon bei geringer Abkühlung der Flüssigkeit verschwindet. Die alkalische Blutlösung (Sauerstoffhämatinalkali) zeigt ein auch beim Erkalten der Flüssigkeit bleibendes Absorptionsband zwischen D und C. Schwefelalkali zerstört das Absorptionsband des purpurinschwefels. Kalis nicht, regenerirt dasselbe vielmehr in der bereits erkalteten grünen Lösung. Die Flüssigkeit färbt sich gleichzeitig roth. Nach dem Verbrauch des Schwefelalkalis verschwindet das Spectrum wieder. Das Absorptionsband der sauerstofffreien violetten Blutlösung geht beim Zutreten von Sauerstoff in das zweibänderige Absorptionsspectrum über. Die Blutflüssigkeit färbt sich gleichzeitig hochroth. Gänge hat die irrthümliche Meinung, dafs Er von Vogel angegriffen worden sei. Die Differenzen der beiden Arbeiten beruhen darauf, dafs Vogel das Indigcarmin längere Zeit mit Kalihydrat kochte, Gänge diefs aber nicht thun zu dürfen glaubte.

H. W. Vogel (3) giebt einige Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung.

E. Reichardt (4) erkennt die Angaben von Gänge als

(1) Arch. Pharm. [3] **9**, 219; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 833. — (2) Jahresber. f. 1875, 1000. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1472. — (4) Arch. Pharm. [3] **9**, 223; Jahresber. f. 1875, 1000.

richtig an. Doch scheint Ihm das Auftreten eines Absorptionsbandes in der alkalischen Lösung der Purpurinschwefelsäure die Sicherheit in der Untersuchung fraglicher Blutreste zu stören.

Apparate.

R. Biedermann (1) erstattet Bericht über die Ausstellung *wissenschaftlicher Apparate* im South-Kensington-Museum.

R. Deetz (2) hat einen Apparat zur *mechanischen Bodenanalyse* construirt.

A. Dobroslawin (3) benutzt zum Erhitzen von Flüssigkeiten über den Siedepunkt *Glasröhren*, welche am einen Ende zugeschmolzen, am anderen mittelst eines Kautschuckpfropfens mit Schraube (Flemming's Patent) geschlossen sind. Die metallischen und hölzernen Theile des Stopfens sind mit einer Kautschuckkappe überzogen.

E. ter Meer (4) construirt eine *Retorte*, welche bei der Darstellung von Aldehyden und Ketonen gute Dienste leistet.

Smith (5) empfiehlt bei Schmelzoperationen mit Kali oder Salpetersäure, *Platintiegel mit einem dünnen Goldüberzuge* anzuwenden. Zur Herstellung derselben wird auf dickes Platinblech die erforderliche Menge Gold aufgeschmolzen, die Platte aufgewalzt und zu Tiegeln und Schalen verarbeitet.

P. Casamajor (6) beschreibt ein *Taschenlöthrohr*, sowie einen *Kohlenhalter*.

J. Hirschwald (7) beschreibt einen *Gasapparat für quantitative Löthrohrproben*.

C. J. H. W. (8) empfiehlt die Verwendung von im Inneren

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 952. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 428. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 76 (Corresp.). — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 844 (Corresp.). — (5) Dingl. pol. J. **219**, 183. — (6) Chem. News **33**, 50. — (7) Dingl. pol. J. **221**, 186. — (8) Chem. News **34**, 67 u. 81.

galvanisch verkupferten Platinröhren bei Verbrennungsanalysen und W. D. Herman findet dieselben außerordentlich praktisch.

K. Zulkowsky (1) beschreibt einen Apparat, dessen Anwendung die *Stickstoffbestimmung* nach Dumas sehr vereinfacht.

A. Wagner (2) construirt einen Apparat, welcher zur Bestimmung des *specifischen Gewichtes des Leuchtgases* mittelst des Ausflußcoëfficienten der Gase dient.

M. J. Dietl (3) beschreibt die Construction eines *Bürettenhalters.*

R. Muencke (4) beschreibt ein *modificirtes Bürettenstativ.*

J. Blodget Britton (5) beschreibt drei neue, von Ihm construirte *Büretten.*

P. Casamajor (6) beschreibt zwei neue Arten von Ihm construirter *Büretten,* von denen die eine Bürette zur Titration von Lösungen, welche nach dem Volum, die andere für solche, welche nach dem Gewicht bereitet wurden, dient.

R. Muencke (7) beschreibt einen *Thermoregulator* für Trockenkästen.

M. Rosenfeld (8) benutzt die Eigenschaft feiner Kupferdrahtgewebe, die Flammen brennender Gase nicht durchschlagen zu lassen, zur Construction eines *Wasserstoffentwickelungsapparates.*

H. Wild (9) giebt die Beschreibung und Abbildung eines von Ihm construirten, verbesserten *Heberbarometers.*

C. Vogt (10) benutzt die Verschiebung einer Luftblase, welche sich in einer die Verbindung zwischen zwei theilweise mit Wasser gefüllten Flaschen herstellenden, horizontal liegenden Glasröhre befindet, um den Druck, der im Innern der *Bleikammern* bei der Fabrikation von *Schwefelsäure* herrscht, zu

(1) Ann. Chem. **182**, 296. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 189. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 186. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 465. — (5) Am. Chemist **7**, 51. — (6) Am. Chemist **7**, 218. — (7) Dingl. pol. J. **219**, 72. — (8) Pogg. Ann. **159**, 335. — (9) Dingl. pol. J. **219**, 502; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **7**, 655; N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 85. — (10) J. pr. Chem. [2] **14**, 284.

bestimmen. Die Einrichtung des Apparates ist ohne Zeichnung nicht zu verstehen.

Orsat's (1) *Apparat zur Bestimmung der Rauchgase* hat eine Verbesserung erfahren, welche die Bestimmung der neben Stickstoff vorhandenen Kohlenwasserstoffe gestattet.

R. Muencke (2) giebt die Zeichnung eines *Verbrennungsofens*, bei welchem die Gaslampen mit dem Gestell zwar fest verbunden sind, aber eine verticale Verschiebung der Gasleitungsröhre ermöglicht werden kann.

F. J. M. Page (3) beschreibt einen von Ihm construirten *Gasregulator*, welcher nicht vom Barometerstande beeinflufst wird und während vieler Stunden eine kaum um 0·2° schwankende Temperatur zu erhalten gestattet. — Dazu bemerkt Th. Fletscher (4), dafs dieser Gasregulator schon seit Jahren von Ihm angewendet werde und beschreibt Derselbe einige Verbesserungen des Apparates.

W. Dittmar's (5) *„Gasgovernor“* enthält als wesentlichsten Bestandtheil ein Quecksilbermanometer, dessen verticaler Schenkel mit der Gasleitung auf der einen, mit der Gaslampe auf der andern Seite in Verbindung steht und 20 mm weit ist. Der horizontale Schenkel hat die Weite eines Thermometerrohres. Durch das Oeffnen und Schliefsen eines elektrischen Stromes wird der Apparat in Wirksamkeit gesetzt.

H. Kämmerer (6) construirt Apparate, welche constante Ströme *Chlor, Ammoniak* und *Salssäure* liefern.

Arzberger (7) beschreibt eine Vorrichtung, welche als *Luftdämpfer* bei analytischen Waagen dient.

Lecoq de Boisbaudran (8) beschreibt neue *Hähne von Glas* und *Kork*, welche an Brennern angebracht werden.

H. Morton (9) empfiehlt, um das lästige Zurtickschlagen

(1) Dingl. pol. J. **221**, 284; vgl. auch Daselbst (1875) **217**, 220. — (2) Dingl. J. **221**, 354. — (3) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 24. — (4) Daselbst **1**, 488. — (5) Chem. News **33**, 158. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1548. — (7) Dingl. pol. J. **222**, 537. — (8) Bull. soc. chim. [2] **25**, 539. — (9) Dingl. pol. J. **219**, 408.

der *Bunsen'schen Brenner* zu verhüten, eine konische Brennerröhre anzuwenden, deren Oeffnung etwa ²/₃ des Rohrquerschnittes beträgt.

R. H. Richards (1) giebt die Zeichnung eines sehr bewährten *Aspirators*.

Cl. Winckler (2) beschreibt einen grofsen, sich gut bewährenden Apparat zur Entwickelung von *Schwefelwasserstoff*.

P. Casamajor (3) beschreibt einen von Ihm construirten *Schwefelwasserstoffapparat*, welcher gestattet, zu allen Zeiten in Thätigkeit gesetzt werden zu können, und welcher kein Gas entwickelt, wenn es nicht gewünscht wird.

W. Griffin (4) beschreibt einen neuen *Schwefelwasserstoffapparat*, dessen Anwendung vor dem unerwünschten Entweichen des Gases und den damit verbundenen Belästigungen sichert. Dieser Zweck wird durch das Einfügen eines cylindrischen Absorptionsgefäfses erreicht, welches mit einem Gemenge von Sägespähnen und Bleizucker, das aufserdem mit einer concentrirten Bleizuckerlösung durchtränkt wurde, gefüllt ist.

R. Muencke (5) benutzt einen sehr zweckmäfsigen *Gaswaschapparat*. Derselbe besteht aus zwei Cylindern, von welchen der gröfsere die Ableitungsröhre trägt. In den eingeschachtelten inneren Cylinder tritt das Gas ein und streicht durch kleine Oeffnungen, welche sich in dessen Boden befinden, in den äufseren Cylinder.

E. Drechsel (6) construirt eine sehr handliche *Waschflasche*, bei welcher die Röhren, durch welche die Zu- und Ableitung des Gases erfolgt, in einer Art Kuppe eingeschmolzen sind, welche lufdicht auf die eigentliche Flasche aufgesetzt werden kann.

F. Bode (7) beschreibt eine *verbesserte Schluckflasche*, bei welcher der Ausflufs nicht wie früher durch einen am Ausflufs-

(1) Chem. News **34**, 141. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 285. — (3) Chem. News **33**, 67. — (4) Chem. News **34**, 280. — (5) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 62; Dingl. pol. J. **220**, 348; **221**, 138. — (6) J. pr. Chem. [2] **13**, 480. — (7) Dingl. pol. J. **220**, 638.

rohr, sondern durch einen am Luftzuführungsrohr angebrachten Hahn regulirt wird.

A. Classen (1) beschreibt eine Abänderung des Apparates für die Bestimmung der *Kohlensäure*, welche demselben eine einfachere Gestalt giebt. Zur Absorption der Kohlensäure dienen zwei U-förmige, mit Natronkalk gefüllte Röhren. Ehe das Gas in diese Röhren gelangt, passirt es zum Trocknen ein ähnliches Rohr, in welchem sich mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen befinden. Um nun die Menge des übergerissenen Wasser- und Salzsäuredampfes auf das geringste Maſs zu reduciren, so daſs die Kohlensäure unter allen Umständen vollkommen getrocknet wird, ist auf dem Entwickelungsgefäſs ein eigenthümlich construirter, vertical gerichteter Kühler angebracht.

C. Antolik (2) beschreibt die Construction eines *verbesserten Gifthebers*.

Chanoit und Midoz (3) benutzen den hydrostatischen Druck, um dem *Wasser schädliche Substanzen* zu entziehen und es mit Luft zu versehen. Ein eigenthümlicher Apparat, in welchem sich eine benetzte Ruſsschicht befindet, gestattet, daſs diese vom Wasser unter einem Druck von 8 bis 9 Atmosphären von unten nach oben durchdrungen wird.

E. C. H. Hildebrand (4) beschreibt einen von Ihm zum *Filtriren benutzten Apparat*, der auſser der Weyl'schen Trichterröhre (5) noch aus einem Tropfapparat und einem von Ihm zugefügten Regulator besteht.

H. C. Buck (6) construirt eine höchst einfache und doch zweckmäſsige *Filtrirpumpe*, deren Darstellung nur eines Gummischlauches und eines Glasrohres bedarf.

B. Tollens (7) beschreibt eine zweckmäſsige Abänderung der Bunsen'schen *Filtrirpumpe*, welche auf der Vertauschung des Wasserzuführungsrohres mit dem Luftrohr beruht. Dadurch

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 288. — (2) Pogg. Ann. 159, 618. — (3) Compt. rend. 82, 1254. — (4) Chem. News 34, 57. — (5) Jahresber. f. 1868, 719. — (6) Am. Chemist 6, 371. — (7) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1589.

werden die Schraubenquetschhähne entbehrlich und kann beim Beginne der Operation ein stärkerer Druck erzielt werden.

N. Teclu (1) beschreibt eine *Dampfstrahlluftpumpe.* Die Wirkung derselben beruht auf der bekannten Erscheinung, dafs rasch strömende Wasser- oder Dampfmassen der umgebenden Luft eine gleich gerichtete Bewegung ertheilen.

Ch. H. Gimingham (2) giebt die Beschreibung und die Zeichnung einer von Ihm construirten *neuen Form der Sprengel'schen Luftpumpe* (3).

W. Leube (4) beschreibt einen *Apparat, welcher zur beschleunigten Filtration* mittelst der Luftpumpe dient.

H. Fischer (5) giebt die Zeichnung einer *Wasserstrahlpumpe* zum Aussaugen von Luft. Der wesentlichste Vortheil des Apparates besteht darin, dafs er an jeder beliebigen Stelle des Arbeitstisches verwendet werden kann, nicht leicht in Unordnung geräth und verhältnifsmäfsig wenig Wasser gebraucht. Aufserdem sind die Fehler des Knublauch'schen Apparates (6) vermieden.

P. Casamajor (7) wahrt sich das Anrecht auf die Erfindung eines *Trichters zur Schnellfiltration,* welche von W. Jago irrthümlicher Weise Carmichael zugeschrieben worden ist.

C. Bulk (8) construirt eine einfache *Saug- und Druckpumpe.* Die Wirkung des Apparates wird durch ein 12 cm langes, nahe dem oberen Drittel seiner Länge ausgezogenes Glasröhrchen bedingt, in welches ein zweites Röhrchen so eingesetzt ist, dafs dessen unteres Ende bis nahe zu dieser Schnürung reicht. Ein seitlich eingesetztes Rohr gestattet den Wasserzuflufs. Das erste Rohr ist unten rechtwinkelig abgebogen oder seitlich aufgeblasen. Derselbe construirt einen *Scheidetrichter,*

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. **8**, 174. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **25**, 396. — (3) Jahresber. f. 1873, 985. — (4) Dingl. pol. J. **221**, 347. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 747; Dingl. pol. J. **222**, 185 und 288. — (6) Jahresber. f. 1875, 1003. — (7) Am. Chemist **6**, 351. — (8) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1871 und 1898.

welcher aus einem kugelförmigen Trichter besteht, dessen Ansatzrohr durch einen konischen Stift abgeschlossen werden kann.

W. Thörner (1) beschreibt einen von Ihm construirten Apparat, welcher *zur fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum* dient. Der Zweck wird durch eine eingeschaltete Kugelflasche bewirkt, welche mit drei Oeffnungen resp. Ansätzen versehen ist. Die eine dieser Oeffnungen steht in Verbindung mit dem Kühlrohr, die andere mit der Luftpumpe, die dritte ist verlängert und führt zu der Vorlage. In dem Ansatz dieser letzteren ist ein Hahn luftdicht eingesetzt.

H. Suilliet (2) beschreibt einen von Ihm construirten Apparat, welcher zum *Titriren saurer Flüssigkeiten* dient und welchen Er *Acidimeter-Fournier* nennt. Der Apparat besteht aus zwei cylindrischen Gefäſsen, welche mittelst Deckel fest verschlossen sind und durch eine Röhre so miteinander communiciren, daſs der Boden des einen Gefäſses mit der Oberfläche des anderen verbunden ist. In dem letzteren Cylinder befindet sich eine graduirte, bis zu einem gewissen Punkt mit Wasser gefüllte Röhre. Wird nun im ersten Gefäſs Kohlensäure entwickelt, so verdrängt diese Wasser aus der graduirten Röhre, aus dessen Menge sich nach Anwendung einer Temperaturcorrection die Menge der Säure berechnen läſst.

H. W. Wiley (3) construirt einige *Apparate*, durch deren Anwendung das Verdampfen von Flüssigkeiten beschleunigt werden kann, sowie einen Apparat, welcher bei Milchanalysen die Extraction von Fett mittelst Aether und von Zucker mittelst Alkohol nacheinander vorzunehmen gestattet.

H. W. Chisholm (4) unterrichtet das englische Publikum von einer Waage, deren Beschreibung von M. Mendelejeff im „Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale" dargelegt worden ist. Das Charakteristische des Instruments besteht in seinem kurzen Waagebalken.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1868. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 344. — (3) Am. Chemist **7**, 178 und 202. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 725.

W. Dittmar (1) beschreibt eine von Ihm construirte *Präcisionswaage*, welche nur in der Reitereinrichtung und der Schwerpunktslage von den üblichen Instrumenten abweicht.

Arzberger (2) giebt die Beschreibung und Zeichnungen einer von Ihm construirten *Präcisionswaage*, welche mit einer Vorrichtung versehen ist, die das Umwechseln der Gewichte bei geschlossenem Waagekasten gestattet.

W. J. Land (3) schlägt die Benutzung von Asbestscheiben zur Fabrikation von *Waagschalen* vor. Dasselbe Material läfst sich auch vortheilhaft zur Herstellung von Deckeln für Platintiegel verwenden.

S. Stein (4) findet, dafs die *Anfertigung von Waagbalken und Waagschalen* vortheilhaft aus *Bergkrystall* bewerkstelligt werden kann, da sich dieses Material durch seine Eigenschaften sehr empfiehlt. Ebenso könnte Bergkrystall bei der Fabrikation von getheilten Kreisscheiben und von Thermometerröhren verwendet werden.

Ph. Hefs (5) construirt ein *hydrostatisches Aräometer*, dessen Angaben auf drei Decimalstellen mit den Bestimmungen, wie sie durch eine hydrostatische Waage erlangt werden, übereinkommen.

A. Pinchon (6) beschreibt ein von Ihm construirtes *Aräometer*.

E. Fleischer (7) hat neue *graduirte Aräometer* construirt.

B. Hirsch (8) empfiehlt ein von Ihm construirtes *Gewichtsaräometer*.

A. Pagel (9) findet, dafs das *Azotometer* bei solchen Ammoniakverbindungen, bei deren Zersetzung eine Absorption von Sauerstoff stattfinden kann, z. B. pyrogalluss. Ammonium, vollständig unbrauchbar ist. Dieselbe Unbrauchbarkeit ergiebt sich bei Untersuchung humusreicher Moorböden.

(1) Chem. News **33**, 157. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 402. — (3) Am. Chemist **7**, 125. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1824. — (5) Dingl. pol. J. **221**, 140. — (6) Monit. scientif. [3] **6**, 891. — (7) Dingl. pol. J. **222**, 159. — (8) Arch. Pharm. [3] **9**, 107; Dingl. pol. J. **222**, 156. — (9) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 276.

Nach P. Wagner (1) sind weitere Verbesserungen des Knop'schen (2) *Azotometers*, welche von dem Erfinder vorgeschlagen wurden, vollkommen zwecklos, da sie einerseits den Apparat theuer und zerbrechlicher machen, anderseits auch auf einer irrigen Voraussetzung von der Art des Kühlens beruhen. Nach Ihm kommt es nur darauf an, daſs die im Zersetzungsgefäſs befindliche Luft, welche sich während der Reaction erwärmt hat, auf ihre ursprüngliche Temperatur zurückgeführt wird. Auch die nach Knop durch gegenwärtige Kohlensäure bedingte Fehlerquelle ist als unbegründet zu betrachten.

A. Bourgougnon (3) construirt einen *Naphtometer* nach dem Princip des Densimeters.

L. Sourdat (4) giebt die Construction und Zeichnungen einer in kleinem Maſsstabe ausgeführten *Trockencentrifuge mit Handbetrieb*, welche sich speciell für chemische Fabriklaboratorien eignet. Die Trommeldurchmesser sind bei einer Füllung von 250 und 500 g 95 bezw. 145 mm groſs.

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 250. — (2) Jahresber. f. 1874, 962. — (3) Am. Chemist 7, 128. — (4) Dingl. pol. J. 222, 85.

Technische Chemie.

Allgemeines.

Ueber „*Verunreinigung der Atmosphäre* durch Fabriken und Gewerbe" werden in einer Abhandlung des Dingler'schen Journals (1) folgende Mittheilungen gemacht. Nach Ermittelungen von F. Knapp enthalten die Steinkohlen im Durchschnitt 1·7 Proc. Schwefel. Es finden sich dieselben zum gröfsten Theil wieder als Schwefeldioxyd in den gasförmigen Verbrennungsproducten, und zwar würden 1000 Thl. Steinkohlen verbrannt circa 15 Thl. Schwefel als Dioxyd der Atmosphäre zuführen, in welcher sie rasch zu Schwefelsäure oxydirt werden und die Vegetation in hohem Grade beeinträchtigen. Die Londoner Luft soll in 1000 cbcm 1·67 g Schwefel enthalten. Die Luft zu Manchester vernichtet alle Vegetation. Nach A. Smith soll säurehaltige Luft die Geistesthätigkeit herabstimmen. Nach Stöckhardt sind mit Torf und Steinkohlen betriebene Ziegeleien der umliegenden Vegetation sehr schädlich, namentlich sind Nadelhölzer gegen Steinkohlenstaub weit empfindlicher als Laubhölzer, unter denen besonders die Obst-

(1) Dingl. pol. J. 220, 87.

bäume durch grofse Empfindlichkeit sich auszeichnen. Am schädlichsten ist der Rauch der Coaksöfen und Dampfkesselfeuerungen; die Wirkung eines Coaksofens liefs sich auf 250 m Entfernung nachweisen. Der Rauch der Kupferhütten ist reich an Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, Arsen- und Fluorverbindungen. Bleiflammenöfen entsenden 10 und mehr Proc. Bleioxyd in die Atmosphäre, sofern nicht Staubkammern oder zerstäubtes Wasser zur Zurückhaltung des Rauches Verwendung finden. — Pelzner und Vohl wollen in Blättern und Baumrinden aus der Nähe von Zinkhütten $^1/_2$ Proc. Bleioxyd und Zinkoxyd gefunden haben. — Nach einer Berechnung Leplay's sind durch die Hütten in Süd-Wales der Atmosphäre 92000 Thl. Schwefeldioxyd zugeführt und ist dadurch aller Pflanzenwuchs unmöglich gemacht. Auch Ultramarinfabriken verunreinigen die Atmosphäre mit grofsen Mengen von Schwefeldioxyd. Eine Jahresproduction von 200000 kg Ultramarin erzeugt 160000 kg schweflige Säure, die unbenutzt entweichen. Auch Schwefelsäurefabriken und selbst Glashütten, wenn sie mit Glaubersalz arbeiten, verunreinigen die Atmosphäre mit Schwefeldioxyd. Doch sind die am reichlichsten fliefsenden Quellen für dieses Gas die zahllosen Haus- und Fabrikschornsteine. Zur Gewinnung des Schwefeldioxyds sind die verschiedensten Vorschläge gemacht. So will Gentele das aus dem Ultramarinröstofen entweichende Gas zur Darstellung von Schwefelsäure verwenden. In einer Alaunfabrik bei Lüttich wird Alaunschiefer damit aufgeschlossen. — R. Wagner mahnt die Glaubersalzglasfabriken, das bei ihnen entweichende Schwefeldioxyd zu gewinnen. Als Hauptquellen für die *Verunreinigungen der Atmosphäre* durch Schwefelwasserstoff werden aufgeführt die Verarbeitung der Sodarückstände, Schlächtereien, Gerbereien, Leim- und Seifensiedereien, endlich Abortsgruben, Strafsengossen und der verunreinigte Boden der Städte.

A. W. Hofmann veröffentlichte (1) den Abdruck des von

(1) Verlag von Vieweg u. Sohn, Braunschweig. Auszugsweise übergegangen

Ihm erstatteten amtlichen Berichtes über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873 als : „Bericht über die *Entwicklung der chemischen Industrie* während des letzten Jahrzehnts". Auf die einzelnen der in der ersten Hälfte von Abtheilung 1 enthaltenden Abhandlungen wird im Laufe dieses Berichtes an den betreffenden Stellen verwiesen werden.

H. Meidinger besprach (1) die technischen Methoden zur *künstlichen Erzeugung von Kälte und Eis.*

R. Biedermann schrieb eine Abhandlung (2) über technische Darstellung und Verwendung von *Siliciumverbindungen.*

R. R. Tatlock (3) analysirt den *Email von Kochgefäfsen* und findet in allen Fällen Arsen, in vielen grofse Mengen von Blei.

F. Bode (4) bespricht mehrere „*mechanische Röstöfen*".

Von Faber du Faure (5) wird ein zur Destillation silberhaltiger Zinkbleilegierungen dienender Ofen beschrieben, der sowohl für directe, wie auch für Gasfeuerung einzurichten ist.

Von L. Taskin (6) wird der Bicheroux-*Gasofen* beschrieben und in seiner Wirkung mit dem Siemens- und Ponsard-Ofen verglichen.

Von Ponsard (7) ist ein neuer *Gasofen* construirt, der von dem Siemens'schen Ofen sich etwas unterscheidet.

Sweet (8) beschreibt einen mit Generatorfeuerung betriebenen *Schweifsofen.*

Es wird ein von Ch. Plagge (9) bei Pittsburg erbauter *Petroleumhohofen* beschrieben und zugleich unter Beigabe einer Illustration erläutert.

in Chem. News **33**, 3, 12, 25, 37, 50, 57, 69, 77, 91, 112, 124, 132, 143, 167, 176, 187, 193, 214, 225, 236, 244, 253; **34**, 5, 13, 25, 33, 45, 55, 66, 78, 86, 118, 139, 149, 166, 180, 188, 197, 215, 220, 238, 245; Monit. scientif. [3] **6**, 28. — (1) Hofmann, Entwickelung der chem. Industrie u. s. w. 1. Abth., 75 bis 106; Monit. scientif. [3] **6**, 99. — (2) Hofmann, Entwickelung der chem. Industrie u. s. w. 1. Abth., 287 bis 321. — (3) Anal. **1**, 120. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 53. — (5) Berg. Hütt. Ztg. 1875, 185; Dingl. pol. J. **219**, 160. — (6) Dingl. pol. J. **219**, 220. — (7) Dingl. pol. J. **219**, 125. — (8) Dingl. pol. J. **222**, 150. — (9) Dingl. pol. J. **220**, 212.

O. Fahnejelm (1) construirte einen in Schweden mit Erfolg arbeitenden *Kalkofen*.

Ramdohr (2) beschreibt einen von Ponsard construirten *Kalkofen mit Gasfeuerung*.

F. Steinmann (3) beschreibt einen in der äufseren Form an die Hoffmann'schen Ringöfen erinnernden *Basteiofen mit Gasfeuerung* zum Brennen von Kalk, Gyps, Thon, zum Rösten von Erzen u. s. w.

Metalle, Legirungen.

R. Ackermann (4) berichtet „über das *Verhalten des Titans zu Eisen*". Er führt zunächst an, dafs Sefströn zuerst titanhaltiges Roheisen dargestellt und von Riley und namentlich Rammelsberg und Karsten Titan in Roheisen nachgewiesen sei. Er hebt hervor, dafs titanhaltige Eisenerze wohl in Folge der innigen Verbindung von Titansäure mit Eisenoxyd nur sehr schwierig zu reduciren seien, dafs aber derartige Erze in auffallender Weise dazu disponiren, Spiegeleisen zu bilden, welches sich zudem durch geringe Sprödigkeit auszeichnet.

Rogers und Buschfield (5) haben zu Leehburg auf den Siberian-Eisenwerken die günstigsten Resultate sowohl bei Kesselheizung wie auch in *Puddelöfen* mit dem dort erbohrten natürlichen *Petroleumgas* erzielt. Sie führen die Verbrennungsluft mittelst eines Ventilators zu.

J. Wolters bespricht (6) in einer längeren Abhandlung, „Studien über die *Darstellung* eines *weifsen Roheisens*", die Betriebsverhältnisse eines mit Coaks und oolithischen Erzen betriebenen Hohofens. Die Discussion stützt sich auf eine grofse

(1) Dingl. pol. J. **222**, 151. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 72. — (3) Dingl. pol. J. **220**, 151. — (4) Iron, October 1875, 150; Dingl. pol. J. **219**, 86. (5) Journal of the Franklin Institute 1875, **70**, 83; Dingl. pol. J. **219**, 89. — (6) Dingl. pol. J. **222**, 329, 449.

Zahl analytischer Resultate und auf die von Gruner für die Beurtheilung des Hohofenbetriebs aufgestellten Grundsätze. Betreffs der Einzelnheiten dieser Untersuchung kann hier nur auf das Original verwiesen werden.

Man hat beobachtet (1), wie die Glieder einer zwei Jahre in Gebrauch stehenden Hängekette eines Förderkorbes in Folge einer allmählich sich ausbildenden *krystallinischen Textur* so brüchig wurden, daſs sie durch einen einzigen Hammerschlag in mehrere Stücke zersprengt werden konnten; nach vorangegangenem Ausglühen derselben waren zur Erzielung derselben Wirkung 23 Hammerschläge erforderlich. Um die mit solcher Aenderung *des Eisens* verbundenen Gefahren zu mindern, wird empfohlen, zwischen Seil und Förderkorb Federbüchsen einzuschalten und die Hängeketten von Zeit zu Zeit auszuglühen.

Obwohl bekanntlich geringe Mengen Kupfer schon genügen, Schmiedeeisen rothbrüchig zu machen, so fand doch S. Kern (2) in dem besten sibirischen *Eisen* 0·01 bis 0·03 Proc. Kupfer und in einigen Stahlsorten 0·2 Proc. Kupfer; dieser Stahl war nicht brüchig und diente mit Erfolg zur Herstellung von Radachsen. Auch in einigen Guſseisenproben vom südlichen Ural wurde ein hoher Gehalt von Kupfer gefunden und doch war das Eisen zum Guſs vortrefflich geeignet; es hatte ein schönes Ansehen und dunkelgrauen Bruch und zeigte unter dem Mikroskop kleine, in die Metallmasse eingesprengte Kupfertheile. Das Eisen besaſs folgende Zusammensetzung :

Eisen . . .	83·514
Kupfer . . .	8·123
Zinn . . .	1·252
Kobalt . . .	0·501
Silicium . . .	0·952
Wolfram . . .	0·125
Kohle . . .	3·001
Mangan . . .	2·312.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 499. — (2) Chem. News **24**, 78.

L. Gruner (1) beobachtete, wie beim Abstich eines mit Coaks sehr heifs geführten *Hohofens* eine grofse Menge dichten *Rauches* von der Abstichöffnung aus sich entwickelte, der in kurzer Zeit die umgebenden Mauerflächen bedeckte. Die Untersuchung dieses Niederschlags ergab nun, dafs er zum Theil in Wasser löslich, zum andern Theil durch Salzsäure zu zersetzen war, unter Abscheidung von Kieselsäure und Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Der in Wasser lösliche Theil enthielt hauptsächlich Kaliumsulfat und Carbonat, wogegen der unlösliche Theil nach der Auffassung Gruner's anzusehen ist als ein Gemenge von fein zerstäubter basischer Schlacke und freier mehlartiger Kieselsäure. Gruner schliefst aus diesen Ergebnissen, dafs das durch die Beschickung in den Ofen eingeführte Kalium, wie Calcium und Mangan entschwefelnd wirke, insofern das in dem Rauch nachgewiesene Kaliumsulfat im Ofen selbst unzweifelhaft als Schwefelkalium vorhanden gewesen sei, das beim Abstich durch den Gebläsewind nach aufsen geprefst, im Contact mit Luft zu Sulfat verbrennen mufste. Die dem basischen Schlackenstaub beigemischte Kieselsäure ist nach Gruner entstanden durch Verbrennung des gleichfalls mit dem Gebläsewind aus dem Hohofen herausgeprefsten Schwefelsiliciums.

A. Kerpely bespricht (2) in einer kurzen Abhandlung den von L. Nessel auf Friedrichshütte in Böhmen construirten, horizontalliegenden *Braunkohlenhohofen*. Das Fortrücken der Beschickung wird in diesem Ofen durch eine an der Gluth wirkende Transportschraube erzielt und tritt dieselbe wie in dem gewöhnlichen Hohofen zuerst durch eine Vorbereitungszone in den Reductionsraum, von da in den Schmelzraum, an den sich ein horizontal erweiterter Raum als Rast anschliefst, in deren Sohle am äufsersten Ende eine nach abwärts gehende Oeffnung als Gestell sich befindet, welches nach dem unter der Rast liegenden Vorheerd mit Tümpel und Wallstein führt. Die in der Reduction und Vorbereitungszone entwickelten Gase werden

(1) Compt. rend. 82, 559. — (2) Dingl. pol. J. 219, 322.

durch seitlich angebrachte Kanäle gesondert nach der Esse hin abgeleitet. Der Ofen wird gespeist mit erhitztem Gas und Luft, die im Niveau der Rastsohle, unmittelbar über der Gestellöffnung, in den Heerd eingeprefst werden. Kerpely bezweifelt die Möglichkeit einer vollständigen Kohlung des reducirten Eisens, sowie überhaupt den glatten Verlauf der Schmelzung.

H. Le Chatelier (1) beobachtete, dafs *sehniges Eisen* bei Dunkelrothglühhitze im Chlorstrom verflüchtigt, ein äufserst dünnes, grünlich-weifses Gewebe von Schlackenfäden zurückliefs. Er führt auf ihre Einlagerungen in die Eisenmasse die sehnige Beschaffenheit derselben zurück. Es soll dieselbe dann sich ausbilden können, wenn die Schlacke schwerflüssig und das Eisen bei relativ niederer Temperatur gepuddelt wurde. In sehnigem Holzkohleneisen aus dem Jura wurden 0·7 Proc. dieser Schlacke, in sehnigem Kohleneisen aus Belgien 1·3 Proc. gefunden.

Sergius Kern empfiehlt (2) zur *Reinigung des Eisens* dasselbe im Puddelofen zu schmelzen und mit einem Gemenge von 3 Proc. Flufsspath, 1 Proc. Soda und 1/2 Proc. Mangansuperoxyd zu frischen.

Aus dem Inhalt eines Vortrags von W. Raymond (3) über das *Entkohlen des Spiegeleisens* durch Glühen ist Folgendes hervorzugehen. Wird dem in der Bessemerbirne zum Zweck der Stahlerzeugung fast ganz entkohlten Roheisen gewöhnliches Spiegeleisen zugefügt, so wird damit eine Rückkohlung und zugleich die Reduction des in dem Bessemermetall eingeschlossenen Eisenoxyds bewirkt. Namentlich aber soll es das Mangan des Spiegeleisens sein, welches sich des Sauerstoffs des Eisenoxyds bemächtigt, um selbst als Oxyd in die Schlacke zu gehen. Enthält nun das Rohmetall bereits Phosphor, so ist die durch das Spiegeleisen gleichzeitig bewirkte Zufuhr an Kohlenstoff zu bedeutend, um auf diese Weise wei-

(1) Compt. rend. **82**, 1057; Ann. chim. phys. [5] **8**, 142. — (2) Chem. News **33**, 135. — (3) Dingl. pol. J. **220**, 60.

chen Stahl erzeugen zu können. Man sucht daher durch Anwendung des sogenannten Ferromangans an Stelle des Spiegeleisens die störende Wirkung überschüssigen Kohlenstoffs zu umgehen. Statt dieses noch theuern Ferromangans ist von Drown und Slade der Versuch gemacht, Spiegeleisen, welches ähnlich wie schmiedbarer Gufs behandelt war, anzuwenden. Die Genannten glauben aus den Analysen des entkohlten Spiegeleisens schliefsen zu dürfen, dafs bei der Oxydation das metallische Mangan zum gröfsten Theile intact geblieben und nur der Kohlenstoff oxydirt worden sei; doch geben, wie Howe bemerkt, diese Analysen keinen Aufschlufs darüber, ob das Mangan im metallischen oder oxydirten Zustande in dem getemperten Spiegeleisen vorhanden war.

Ph. Hefs empfiehlt (1) zur *Brünirung des Eisens* statt der schwierig zu erzeugenden Schicht aus Eisenoxyd eine solche aus Oxyduloxyd. Er erhält dieselbe durch Bestreichung der Eisenfläche mit Leinöl und nachheriges Erhitzen, oder aber, wenn ein stärkeres Erwärmen nicht zulässig, nach dem Verfahren von Thirault, durch Eintauchen des gleichförmig angerosteten Gegenstandes in Wasser von 100°. Noch rascher ist die Brünirung zu erzielen in einem sauren Band von Eisenchlorid. Das nach einiger Zeit sich bildende Oxyduloxyd legt sich, wenn der Gegenstand in heifses Wasser eingeführt wird, fest an die Oberfläche an und kann nach dem Abtrocknen mit Leinöl oder Wachs eingerieben werden. Zwar rosten unter sehr ungünstigen Verhältnissen auch solche mit Oxyduloxyd brünirte Gegenstände, doch blättert die Brünirungsschicht nicht auf und ist der Rost mit einer Bürste leicht zu entfernen. Endlich schlägt Hefs noch vor, zum Schutz von Eisenflächen Kupfersulfür auf denselben zu bilden. Man führt zu diesem Zweck die gereinigten Gegenstände in eine Kupfervitriollösung ein, spült sie dann, wenn die dünne Kupferschicht sich gebildet, mit Wasser und behandelt sie mit einer schwach

(1) Dingl. pol. J. **221**, 94.

sauren Lösung von unterschwefligs. Natron, wodurch sich ein schwarzer Ueberzug von Kupfersulfür bildet. Die mit Fliefspapier getrocknete Fläche nimmt nach der Behandlung mit einem Polirholz einen stahlblauen Schimmer an und widersteht in befriedigender Weise der Einwirkung der Atmosphärilien.

G. Lunge (1) erörtert die zur Gewinnung von *schwammförmigem Eisen* bisher in Vorschlag gebrachten und versuchten Verfahrungsarten. Er hebt hervor, dafs dasselbe in Folge seines hohen Schwefelgehaltes als Durchgangsform zu Schmiedeeisen und Stahl sich nicht bewährt, wogegen seine Verwendung zur Reduction von Cementkupfer eine grofse Ausdehnung bereits gewonnen habe. Die Schwierigkeiten seiner Darstellung, bestehend in der gleichmäfsigen Erhitzung einer ausgedehnten porösen Masse sind nach Lunge in dem cylindrischen, rotirenden Ofen von Siemens (2) überwunden. Auch in dem Ofen von Blair (3) wird eine grofse Heizfläche für die zu reducirende Erzmasse gewonnen, insofern dieselbe in dem ringförmigen Raum eines stehenden Cylinders von innen und aufsen zugleich erhitzt wird. In der Praxis dient bis jetzt zu diesem Zweck nur ein Flammofen mit sehr ausgedehnter horizontaler Sohle. Verticale Scheidewände theilen den überwölbten Heizraum in drei Abtheilungen, die mit je zwei Arbeitsöffnungen in den Seitenwandungen versehen sind. Sie sind zu füllen durch verschliefsbare Oeffnungen in der Gewölbedecke, woselbst die Beschickungsmaterialien sich vorwärmen und zu entleeren durch bei den Arbeitsöffnungen in der Sohle angebrachte, nach abwärts gehende Röhren; es können dieselben mit konisch sich erweiternden, dicht schliefsenden Sammelgefäfsen verbunden werden. Die 1·422 m unter der Feuerbrücke liegende Rostfläche gestattet eine hohe Brennstoffschicht und sichert somit eine stets reducirende Feuerflamme. Die Feuergase bestreichen, nachdem sie den Ofen verlassen, die aus Chamotteplatten bestehende Sohle,

(1) Dingl. pol. J. **229**, 325. — (2) Jahresber. f. 1873, 1001. — (3) Jahresber. f. 1875, 1017.

nach vorn ziehend und gelangen dann erst zur Esse. Der hellrothglühende Ofen erlaubt in jeder Abtheilung 20 Ctr. von trockenem „purple ore“ (unreines Eisenoxyd von der Kupferextraction), gemengt mit 6 Ctr. zerkleinerter und gesiebter Steinkohle, zur Reduction zu bringen. Der Procefs vollzieht sich in der ersten Abtheilung in 9 bis 12, in der zweiten in 18 und in der dritten in 24 Stunden; er verlangt in diesen Perioden bei geschlossener Essenklappe wiederholtes Umarbeiten der Massen. Der in den Sammelkästen erkaltete Eisenschwamm wird nach dem Entleeren im Kellergang gemahlen, gesiebt und gelangt zur Verwendung für die Kupferpräcipitation. Die von G. Bischof (1) vorgeschlagene unmittelbare Verwendung der Pyritabbrände zu dieser Herstellung des Eisenschwammes konnte sich nicht einführen, weil das Arsen derselben vollkommen in das Eisen überging, dem damit gewonnenen Cementkupfer sich beimischte und die Qualität des schliefslichen Feinkupfers bedeutend verschlechterte. — Zur *Präcipitirung des Kupfers* durch gepulverten Eisenschwamm mengt man diesen mit der Kupferlösung entweder mittelst eines mechanischen Luft- oder Körting'schen Gebläserührers.

W. Langley veröffentlicht (2) die Resultate einer Untersuchung über den Zusammenhang einiger physikalischer Eigenschaften des *Stahles*. Dabei zeigte sich, dafs bei zwölf untersuchten Stahlproben, die vorher umgeschmolzen waren, das Aussehen des Bruches bei steigendem Kohlenstoffgehalt von $^1/_{10}$ Proc. für ein geübtes Auge noch charakteristische Verschiedenheiten zeigte. Das specifische Gewicht nahm ab bei den zwölf untersuchten Proben proportional mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes. Bekanntlich zeigt sehr stark erhitzter und rasch abgekühlter, sogenannter verbrannter Stahl, einen Bruch mit sehr grobkörnigem Gefüge. Zugleich nimmt bei diesem Procefs das specifische Gewicht ab in dem Mafse, als die gehärtete Probe stär-

(1) Jahresber. f. 1862, 649. — (2) Am. Chemist 2, 175.

ker erhitzt war. Die bezüglichen Zahlenverhältnisse sind von Demselben in zwei Tabellen zusammengestellt.

Heeren (1) lieferte eine übersichtliche Zusammenstellung der *Methoden zur Stahlbereitung*. Er unterscheidet zwischen: a) Stahlbereitung aus Roheisen durch Entkohlung; b) Stahlbereitung aus Schmiedeeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff; c) Stahlbereitung durch Mischung von kohlenstoffarmem Schmiedeeisen mit kohlenstoffreichem Roheisen; d) Stahlbereitung aus Roheisen und Rasenerz, wobei dieses auf Kosten des Roheisenkohlenstoffs sich reducirt und mit diesem sich in Stahl umwandelt; e) Stahlbereitung direct aus Erzen. Die nach diesen Principien durch die Technik so mannigfach ausgebildeten Arbeitsweisen werden dann des Näheren charakterisirt.

S. Kimball untersuchte (2) die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des *Stahls* von dessen Härte und folgert zunächst aus dessen Verhalten, dafs der Elasticitätsmodul abnimmt in dem Mafse, wie die Härte des Stahles wächst, oder mit andern Worten: dafs je härter der Stahl, um so gröfser die durch ein gegebenes Gewicht bewirkte Deformation desselben. Auch soll die in einer gegebenen Zeit erzeugte Deformation um so gröfser sein, je härter der Stahl ist. Die unmittelbar mit der Belastung eines Stahlstabs eintretende Ausbiegung wächst gleichfalls mit der Härte des Stahles und kehrt ein Stahlstab von einer vorübergehenden Deformation um so rascher zu seiner ursprünglichen Form wieder zurück, je härter er ist.

F. Gautier macht in einer längeren Abhandlung (3) eingehendere Mittheilung über Anwendung und Wirkungsweise des Ferromangans bei der Herstellung von Stahl. Er hebt zunächst hervor, wie das beim Bessemerprocefs gebildete Eisenoxyduloxyd, wenn kein Mangan zugegen, in den Stahl übergeht und diesen rothbrüchig macht, wohingegen etwa vorhandenes Man-

(1) Chem. Centr. 1876, 504. — (2) Chem. News **34**, 81. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 48.

gan jenes Oxyduloxyd zu Oxydul reducirt, das mit dem gebildeten Manganoxydul dann leicht in die Schlacke übergeht; doch wird auch in dem resultirenden Eisen selbst noch Mangan gefunden und es ist bis jetzt noch nicht zu entscheiden, in wie weit die verbesserte Qualität des Eisens auch von dem Gehalt an Mangan selbst abhängt. Bekanntlich wird nach dem Bessemer- oder Siemens-Martin'schen Verfahren von dem unzweifelhaft günstigen Einfluſs des Mangans auf die Qualität des Stahls durchgängig Gebrauch gemacht und fügt man dem Stahl in Form von Spiegeleisen 1 bis 10 Proc. Mangan zu. Um nun die mit der Anwendung von Spiegeleisen verbundene Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes der Masse zu umgehen, bedient man sich neuerdings der durch die Stahlwerke von Terre Noire in den Handel gebrachten 75 procentigen Manganlegirungen. Gautier glaubt, daſs 1 Proc. in dieser Form der geschmolzenen Masse zugeführtes Mangan zur Darstellung des weichsten Stahls genügt; denn es wird, wie Bessemer zuerst beobachtet, durch das Mangan nicht nur das Eisenoxyduloxyd, sondern auch der Kohlenstoff zum groſsen Theil aus dem Stahl entfernt. Eine solche mit Ferromangan erzeugte Stahlsorte zeigte zwar eine etwas engere Elasticitätsgrenze und einen etwas geringeren Festigkeitscoëfficienten als wie mit Spiegeleisen gewonnener Stahl; seine Dehnungsfähigkeit dagegen überstieg die des Spiegeleisenstahles um mehr als das Dreifache. Da nun, wie Mallet nachgewiesen, der Constructionswerth eines Stahles für Maschinentheile, Platten u. s. w. sich bemiſst nach dem Product aus dem Festigkeitscoëfficienten mit der schlieſslichen Ausdehnung, so ist Manganstahl unzweifelhaft für die genannten Zwecke dem, wenn auch festeren Spiegeleisenstahl vorzuziehen. Diese Productzahl ist für harten Stahl 305, für den weichen Ferromanganstahl 700, für gewöhnliches Eisen 105. In Frankreich finden jetzt schon auf den Staatsschiffswerften nur Platten aus weichem Stahl Anwendung und erzielt man dadurch geringeres Gewicht und gröſseren Tonnengehalt der Schiffe. Es wird empfohlen, das

Ferromangan glühend zu der im Converter eingeschlossenen Masse einzutragen, denn andernfalls würde durch eine kalt eingetragene Masse gefährliches Spritzen verursacht werden. Gautier hebt nun hervor, dafs Kohlenstoff im Verein mit Silicium die Herstellung eines weichen Stahles sehr erschwert, während ein kohlenstofffreier Stahl mit selbst 7·5 Silicium sich gut ausschmieden liefs. Enthält das Rohmaterial bis zu 1 Proc. Schwefel, so ist derselbe schon beim Hohofenbetrieb durch starken Kalk- resp. Manganzusatz ziemlich vollständig zu entfernen. Der Phosphorgehalt dagegen darf bei einem Stahl mit 0·5 Proc. Kohlenstoff 0·05 Proc. nicht übersteigen (1), wenn das Product überhaupt noch zu walzen sein soll. In solchen Fällen nun ist vor Allem zur Entfernung des Kohlenstoffs die Anwendung von Ferromangan angezeigt, denn ein nur mit einer Spur von Kohlenstoff behafteter Stahl liefert selbst noch mit 0·4 Proc. Phosphor, nach den auf der französischen Nordbahn angestellten Versuchen, ein weiches und festes Product. Charakteristischer Weise wird der Phosphorstahl durch Auswalzen weicher und seine körnige Structur geht allmählich in eine faserige über. Enthält der Phosphorstahl noch gröfsere Mengen Mangan, etwa bis zu 1 Proc., so ist die Stofsfestigkeit dieses Stahls eine gröfsere. Namentlich mit Rücksicht hierauf wird es möglich werden, alte Schienen mit Erfolg in Stahl zu verwandeln. Ein sehr kohlenstoffarmer sogenannter Manganstahl ist durch Bessemer oder den Siemens-Martin-Procefs darzustellen, wenn man 1·5 Proc. Mangan als Ferromangan 60 bis 75 Proc. geschmolzene Metalle zugefügt; es resultirt dann ein Stahl, welcher 1 Proc. Mangan und höchstens 0·5 Proc. Kohlenstoff enthält. Dieser Manganstein zeigt grofse Stofsfestigkeit und Achsen aus ihm von 100 mm Stärke lassen sich wiederholt auf 125 mm einbiegen, ohne dauernde Deformation.

Es sind in Dingler's pol. Journal (2) Angaben gemacht über die Bereitung des Uchatius-*Stahls* zu Wikmannshütte in

(1) Jahresber. f. 1875, 1084. — (2) Dingl. pol. J. 219, 277.

Schweden, wonach granulirtes Roheisen und feingepochtes Bifsberger Rösterz in 25 kg Stahl haltenden Tiegeln $3^{1}/_{2}$ Stunde lang geschmolzen werden, wobei Stahlsorten von 0·7 bis 1·3 Proc. Kohlenstoffgehalt resultiren, während bei 7 bis 8-stündiger Schmelzzeit, welche die Tiegel nur ein Mal ertragen, ein Product von 0·3 bis 0·5 Kohlenstoffgehalt gewonnen wird.

A. Jarolimek macht (1) Mittheilung über Versuche zur *Härtung des Stahls*. Er beobachtete, dafs dünne Stahldrähte nicht nur in kochendem Wasser, sondern in siedendem Oel, in flüssigem Blei, Zinn und selbst Zink gehärtet werden können und vollkommen hart werden, wenn sie eine kurze Zeit in das Zinkbad eingetaucht sind, ihre Härte aber durch längeres Verweilen wieder verlieren. Jarolimek schliefst daraus, dafs die Härtung abhänge von der raschen Abkühlung des glühenden Stahles unter 500^{0}, wogegen das Anlassen resp. Erweichen sich innerhalb tiefer liegender Temperaturgrenzen vollziehe. Bestimmend für die Tauglichkeit einer Flüssigkeit als Härtemittel sei dessen Wärmeleitungsvermögen und Wärmecapacität, namentlich in letzterer Beziehung ist das Wasser allen übrigen Flüssigkeiten zum Härten vorzuziehen, denn es absorbirt von der glühenden Stahloberfläche in Folge seiner Umwandlung in Dampf unvergleichlich mehr Wärme, als jede andere Flüssigkeit. Doch verhindert zugleich die um den Stahl erzeugte Dampfhülle in Folge ihres geringen Leitungsvermögens eine noch raschere Abkühlung des Stahls. Diesen Misstand sucht Er zu umgehen durch Einführung des glühenden Stahlstücks in einen Strom von heifsem Wasserstaub, der noch energischer wirken soll als die sogenannte Spritz- und Stahlhärtung; denn es wird unter diesen Bedingungen das Wasser sowohl rasch in Dampf verwandelt, wie auch der entstandene Dampf schnell beseitigt. Es resultirt auf diese Weise volle Glashärte. Auch das Anlassen des Stahls ist nach diesem Verfahren leicht zu erwirken, entweder durch Verminderung des Wasserstaubs, oder

(1) Dingl. pol. J. 221, 486.

aber durch Entfernung des Stahlstücks nach den ausgebreiteteren Theilen der Staubwolke hin. — Jarolimek meint schliefslich, auch die Härtung des Glases liefse sich in einer solchen Wasserstaubwolke rationeller bewirken, als in den jetzt gebräuchlichen Oelbädern.

F. Dietlen (1) macht im Anschlusse an die Versuche Jarolimek's Mittheilung von Seinen Erfahrungen über das *Härten des Stahls*. Er hebt zunächst hervor, dafs die Gröfse der zu härtenden Stahlstücke von wesentlichem Einflufs ist auf die Tauglichkeit einer Flüssigkeit zum Härteprocefs. So wird glühender Stahldraht von 4 bis 6 mm Durchmesser in Erdöl gehärtet, von 8 bis 10 mm Durchmesser blofs regenerirt; auch die für den Härteprocefs erforderliche Anfangstemperatur des Stahles wechselt mit der Stahlsorte. Der eine, wie der Stahl von Gaspar in Cannstadt, erfordert Dunkelrothgluth, Gerb- und Puddelstahl dagegen Hellrothgluth. Dietlen glaubt, dafs hier der Kohlenstoffgehalt von Einflufs sei, weil der in geschlossenen Gefäfsen oder Anwendung von Härtemitteln erhitzte Stahl eine nicht so hohe Temperatur zum Härten erheische, als der im offenen Feuer erhitzte. Auch das beim Erkalten eintretende Schwinden des Stahles scheint von diesem Factor abzuhängen; denn Stahl, welcher im Feuer einseitig der Wirkung des Gebläsewindes ausgesetzt war, deformirt sich beim Erkalten und erhält auf dieser Seite Risse. Grofse Stücke, nur theilweise oder zu kurze Zeit in die Härteflüssigkeit eingetaucht, erhalten fast immer Risse und springen oft noch mehrere Stunden nachher, wenn sie nicht bis zu völliger Abkühlung in der Härteflüssigkeit bleiben. Dietlen hält deshalb das Härten im Metallbad nicht für zulässig. Den erforderlichen Härtegrad lediglich durch Abkühlen ohne Anlassen zu gewinnen wird nicht leicht gelingen, da der Stahl entweder spröde bleibt oder aber nicht die nothwendige Härte erhält. Dietlen empfiehlt zur Härtung von Werkzeugen, diese gut bedeckt zur Dunkelrothgluth zu

(1) Dingl. pol. J. 221, 518.

bringen, mit Härtepulver zu bestreuen, die Temperatur auf den von der Stahlsorte geforderten Hitzegrad zu steigern und dann rasch in kaltem Wasser zu kühlen. Der Gegenstand wird dann abgetrocknet, mit Oel bestrichen und entweder auf Kohlenfeuer oder, bei kleineren Gegenständen, auf der Weingeistlampe so lange erwärmt, bis eine dunkelgelbe Oberflächenfarbe sich ausgebildet, um ihn dann der langsamen Abkühlung zu überlassen; es wird so der höchste Grad der Elasticität erreicht. Als billigstes und bestes Härtepulver empfiehlt sich ein Gemisch von 3 Thl. Klauenmehl und 1 Thl. Kochsalz. Mit Wasserdampf erhielt Dietlen nur ungenügende Resultate beim Härten, wohl aber zeigt sich ein Gemisch von Dampf und Wasser dazu geeignet. Dünne, dem Verziehen ausgesetzte Gegenstände sind sehr gut zwischen kalten Metallplatten zu härten. Gegenstände, die sich verzogen haben, befestigt man mit Zwingen so auf einem Stück Eisen, dafs diesem die hohle Seite zugekehrt ist, erwärmt das Ganze, bis der Gegenstand gelb geworden und kann ihn dann durch eine passend angebrachte, auf die Convexität wirkende Schraube gerade richten. Hat sich die nöthige Anlauffarbe ausgebildet, so begiefst man schliefslich die vorher convexe Fläche mit Wasser; der Gegenstand hält dann noch nach Entfernung der Schraube die richtige Form fest.

Ph. Rust (1) empfiehlt, um *Stahlgegenstände* beim *Härten* gegen Oxydation zu schützen, dieselben mit einem dünnen Teig aus 2 Thl. Holzkohlen, 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz und Tischlerleim zu überziehen und zwar durch wiederholtes Eintauchen der erwärmten Gegenstände in obigen Teig, bis der Ueberzug 2 mm dick geworden; die Gegenstände können dann im Kohlenfeuer geglüht und gehärtet werden.

C. L. Winkler beschreibt (2) das *zur Schmelzung von Nickel und Kobalt* innezuhaltende Verfahren. Den Metallen wird dabei etwas Oxydul zur völligen Reduction hinzugefügt, die Operation führt man in einem Porcellantiegel bei hoher

(1) Dingl. pol. J. **221**, 284. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 175.

Temperatur mittelst Gebläse aus und beim Ausgiefsen verhindert man durch einen um den Tiegel gelegten, mit Petroleum getränkten Docht die Oxydation des Metalls.

F. Fischer beschreibt (1) das in Mechernich bei der *Bleiverhüttung* befolgte Verfahren. Es werden die Erze in doppeltsohligen Flammöfen, 50 bis 55 Tonnen haltend, geröstet. Bei 5 bis 6-tägigem Verweilen der Masse in dem stets gefüllt gehaltenen Ofen erzielt man eine Production von 8 bis 10 Tonnen Röstgut in 24 Stunden. Der Kohlenverbrauch erreicht 15 Proc. des Röstgutes, das nach Ausweis einer Analyse fast schwefelfrei ist. Es folgt dann das Niederschmelzen der Erze im Schachtofen und die Entsilberung des gewonnenen Werkbleies durch Einrühren von Zink, Abkühlen der Mischung und Abheben der erstarrten Krusten bis zum Erscheinen von Bleikrystallen. Das entsilberte Blei wird mit Wasserdampf behandelt, es werden die Zink- und Antimonkrätzen abgehoben und wird das raffinirte Blei in den nahestehenden Giefskessel abgelassen. Man producirt daselbst täglich 40 Tonnen Handelsblei. Der Zinkschaum wird in geeigneten Kesseln ausgesaigert, das abfliefsende noch silberhaltige Blei einer abermaligen Entsilberung unterworfen und der bleibende Reichschaum auf Kupferstein und Blicksilber verarbeitet.

Hampe bemerkt (2), dafs *Kupfer* mit 0·1 Proc. bis 1·0 Proc. *Zinn* legirt in Hitze und Kälte völlig dehnbar bleibt, wogegen zinnreichere Legirungen eine krystallinische Textur zwar annehmen, doch ohne wesentliche Schädigung ihrer Dehnbarkeit. Die Polung des Kupfers hat bekanntlich den Zweck, den absorbirten Sauerstoff durch reducirend wirkende Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff u. s. w. zu entfernen; doch ist man genöthigt, um eine Absorption der letzteren zu vermeiden, eine geringe Menge Sauerstoff dem Kupfer noch zu lassen, so dafs solches Kupfer nach dem Erstarren immer noch eine geringe Porosität zeigt; um auch diese zu vermeiden, hat man

(1) Dingl. pol. J. **222**, 251. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 188.

im Mannsfelder Revier dem geschmolzenen Kupfer den absorbirten Sauerstoff durch Phosphor zu entziehen gesucht. So behandeltes Kupfer erstarrte vollkommen dicht und mit eingesunkener Oberfläche. Sein Bruch, nicht feinkörnig, sondern dicht, oft von stenglicher Structur, glich dem des reinen Metalls. Auch das specifische Gewicht hatte sich gegen das des gewöhnlichen Walzraffinades von 8·69 auf 8·924 erhöht. Hampe empfiehlt schliefslich, zum Raffinirungsprocefs Phosphorkupfer anzuwenden.

R. Nietzki (1) beschreibt ein Verfahren zur *Gewinnung von Thallium*, welches sich auf die von J. Krause beobachtete Löslichkeit von Thalliumchlorür in schwefels. Natrium gründet. Nietzki versetzt das Thalliumchlorür, wie Er es durch Fällung der Flugstaubauszüge erhielt, mit angesäuertem Wasser unter Zusatz von einigen Stücken metallischen Zinks, wodurch nach einigen Tagen die ganze Masse des Thalliumchlorürs in einen Thalliumschwamm sich verwandelt. Dasselbe wurde ausgewaschen und in verdünnter heifser Schwefelsäure gelöst; aus dieser Lösung konnte dann reines Thalliumsulfat durch Krystallisiren und reines Thallium durch den galvanischen Strom abgeschieden werden. Zu diesem Zweck wurde in die Sulfatlösung eine mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte poröse Thonzelle eingeführt. Die Zelle war aufsen umgeben von einem spiralförmig gewundenen starken Kupferdraht, der nach dem Innern der Zelle zu einen in die Schwefelsäure tauchenden Zinkkolben führte. Mit diesem Element konnten in 24 Stunden 100 g Thallium reducirt werden. Zur zeitweisen Bestimmung des Thalliumgehaltes der Flüssigkeit fand Nietzki die Titrirung der Thalliumlösung mit Jodkaliumlösung exact. Bei sehr verdünnten Thalliumlösungen, wie sie bei Verarbeitung des Flugstaubes resultiren, mit durchschnittlichem Thalliumgehalt von 0·2 bis höchstens 1 Proc. wird vorgeschlagen, das Thallium als Jodür zu fällen, dieses nach der Filtration in Schwefelsäure wieder zu lösen und bis zur Verflüchtigung des Jodes einzudampfen. Der

(1) Dingl. pol. J. **219**, 262.

Rückstand, in wenig Wasser aufgenommen, erlaubt dann, den Thalliumgehalt durch Titration mit Jodkaliumlösung genau zu bestimmen.

Vlandeeren(1) theilt die Analysen aus den von verschiedenen Districten *Banca's* bezogenen *Zinn*sorten mit. Sie enthielten höchstens 0·175 Thl. von Eisen und 0·0099 Thl. von Schwefel, kein Arsen, Spuren von Kohlenstoff und nur Djeboes-Zinn Spuren von Blei.

A. Guyard (Hugo Tamm) bringt (2) ein Verfahren in Vorschlag, das *Silber* zu gewinnen, welches sich in den kieselreichen Mineralien in der Umgegend Utah's findet. Es enthalten diese Kieselmassen neben Bleioxyd noch Chlorsilber und zwar 1 bis 10 kg Silber per Tonne, im Durchschnitt 2·3 bis 2·5 kg. Aus diesen Massen, die zum Transport zu geringhaltig und die mechanische Abscheidung des Silbers an Ort und Stelle nicht zulassen, ist nach Seinen Untersuchungsergebnissen das Silber ziemlich vollständig auszuziehen, wenn man sie in möglichst zerkleinertem Zustande mit einem Gemenge von Kochsalz, Braunstein und Salzsäure zum Sieden erhitzt. Zu dem Zweck mischt man 1 Thl. des Materials mit $3^1/_2$ Thl. Seesalz, fügt 3 Thl. Salzsäure hinzu und erhitzt zum Kochen. Erst nachdem das Bleioxyd auf diese Weise gelöst, trägt man nochmals 3 Thl. Salzsäure ein und schliefslich in kleinen Portionen den Braunstein. Es geht fast die Gesammtmenge des Silbers in Lösung und zwar von 2300 g 2200. Aus dieser Lösung ist das Silber leicht mit Eisen abzuscheiden und im Coupellationsofen von dem niedergeschlagenen Blei und Kupfer zu befreien. Auch für die Gewinnung des *Silbers* aus den Schwefelantimonerzen Bolivias schlägt Guyard (3) ein neues Verfahren vor. Auf trockenem Wege ist das Silber aus diesen Erzen äufserst schwierig zu gewinnen, es gelingt dagegen mit Hülfe von Schwefelsäure, das Silber vollständig aus demselben abzuscheiden. Das

(1) Dingl. pol. J. **219**, 276. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 99. — (3) Bull. soc. chim. [2] **26**, 6.

möglichst fein zertheilte Mineral erheischt hierzu eine mehrstündige Behandlung mit einer großen Menge siedender Schwefelsäure, wobei die Masse eine teigartige Form gewinnt. Nach beendigter Operation, die bei 250 kg 12 Stunden beansprucht, löst man die erhaltene Masse in Wasser, wobei Antimonoxyd und Gangart rasch sich abscheiden; aus der überstehenden klaren Lösung von Silbersulfat ist dann, nachdem sie von dem Absatz geschieden, das Silber mit Eisen auszufällen und bei der Schmelzung durch Zusatz von etwas Salpeter von der beigemischten geringen Menge Antimon zu befreien. In dem ausgewaschenen Rückstande von Gangart und Antimonoxyd kann das darin noch enthaltene Silber, welches sich auf etwa 3 Proc. beläuft, auf trockenem Wege gewonnen werden. — Die Abhandlung enthält noch die analytischen Ergebnisse von drei Erzproben dieser Mineralien.

W. Brunton berichtet (1) über die von Kifs auf den Stewart-Schmelzwerken in Georgetown (Nordamerika) ausgebildete Methode zur *Extraction des Silbers* mittelst unterlchwefligsauren Kalks. Nachdem die Erze in Oefen chlorirt sind, behandelt man sie in mit Rührwerken versehenen Fässern von 2·7 m Durchmesser und 1·2 m Höhe mit einer Lösung von Chlornatrium und Eisenchlorür, unter gleichzeitiger Zuleitung von schwefliger Säure und Wasserdampf. Das im Erz befindliche Kupferoxyd wird durch das Eisenchlorür gelöst und soll gleichzeitig eine etwa durch das Eisenchlorür bewirkte Abscheidung von metallischem Kupfer durch die schweflige Säure verhindert werden. Brunton setzt in der Masse noch die Anwesenheit von Kupferchlorid voraus und soll dieses mit dem vorhandenen Schwefelsilber bei Anwesenheit von Chlornatrium unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Kupferchlorür Chlorsilber erzeugen, Nach 5 stündiger Wirkung der Rührer läfst man die Lösung abfließen, um den Inhalt der Fässer nochmals mit Wasserdampf während 2 Stunden zu behandeln. Ist

(1) Dingl. pol. J. **222**, 177.

auch dieses Wasser abgeflossen, so unterwirft man die Masse unter beständigem Umrühren bei 38° der 4 stündigen Einwirkung einer Lösung von unterschwefligsaurem Calcium, wodurch das Chlorsilber vollständig in die Lösung geht; unter Umständen wird diese Operation wiederholt und die Masse dann mit Wasser ausgewaschen. Aus der zuerst abgeflossenen Chlornatrium-Eisenchlorürlösung scheidet man das von ihr aufgenommene Kupferchlorür durch Zusatz von Eisen ab, wodurch zugleich diese Lösung für einen abermaligen Gebrauch wieder fertig ist. Das durch Eindampfen concentrirte zugehörige Waschwasser wird in ähnlicher Weise behandelt. Aus der Chlorsilber enthaltenden unterschwefligsauren Kalklösung scheidet man das Silber durch Eintragen von Schwefelcalcium als Schwefelsilber ab und bringt den durch überschüssiges Schwefelcalcium entstandenen Niederschlag durch Einleitung von schwefliger Säure wieder zur Lösung. Das Schwefelsilber wird von der überstehenden Flüssigkeit wieder getrennt, diese soll dann von Neuem zur Extraction brauchbar sein, während das Schwefelsilber geröstet und dann zu metallischem Silber geschmolzen wird.

J. Philipp beschreibt (1) das in der Fabrik von Heraeus zur *Darstellung von Platina* befolgte Verfahren. Es wird danach das rohe Erz in einem Gemisch von einem Thl. Königswasser und 2 Thl. Wasser unter 30 cm Wasserdruck in Glasretorten gelöst, die Lösung zur Trockene gedampft und auf 125° erhitzt; bei dieser Temperatur werden Palladium- und Iridiumsalz zu Chlorür reducirt. Die salzsaure geklärte Lösung scheidet nun mit Salmiak den reinen Platinsalmiak aus, während die entsprechende Iridiumverbindung durch Eindampfen von Mutterlauge zu gewinnen ist. Aus dieser von dem Platinsalmiak geschiedenen Lauge werden die übrigen Metalle durch Eisenspähne gefällt und wird der metallische Niederschlag von dem noch anhaftenden Eisen mit Salzsäure befreit und von Neuem mit Königswasser gelöst; diese Lösung ergiebt bei wiederholter

(1) Dingl. pol. J. 220, 95.

Fällung mit Salmiak nachmals ein Quantum der entsprechenden Platin- und Iridiumverbindungen. Der gewonnene Platinsalmiak wird nun durch Glühen in Schwamm verwandelt, der gepreßt, in Stücke gebrochen und in Kalktiegeln in überschüssigem Sauerstoff geschmolzen das fertige Platina liefert. — Das Handelsplatina sowohl wie das der russischen Münzen enthält häufig bis 2 Proc. Iridium, welches das Platina besonders für Herstellung von Geräthen geeignet macht. Soll Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und Iridium gewonnen werden, so dampft man die vom Platinsalmiak geschiedenen Mutterlaugen ein und trennt den zunächst sich ausscheidenden, noch etwas Platin enthaltenden Iridiumsalmiak, und wird dann in einiger Zeit mit Wasser verdünnt, mit Zink gefällt. Der metallische Niederschlag, mit Salzsäure digerirt, gewaschen und gelöst, tritt nun an Königswasser Palladium und eine kleine Menge Gold ab, während unreines Rhodium zurückbleibt; aus der Lösung scheidet man mit überschüssigem Ammoniak und Salzsäure das Palladium ab. Der beim Lösen von russischer Platina bleibende Rückstand von circa 8 Proc. wird geglüht, gemahlen und durch Schlämmen von der begleitenden Gangart getrennt, wodurch die Masse auf den 4. bis 3. Thl. schwindet; man schmilzt sie nun mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Borax und Salpeter und scheidet die Platinmetalle aus durch Behandlung der zerriebenen Schmelze mit Salzsäure und Wasser. Zur weiteren Reinigung legirt man die gewonnenen Metalle in Graphittiegeln mit der doppelten Menge Zink und entzieht der zerstoßenen, gemahlenen Legirung das Zink wieder mit Salzsäure, läßt dann auf die in Thonröhren eingeführten Metalle Chlor einwirken, wodurch man neben einer kleinen Menge *Platina*, *Iridium*- und *Osmium*chlorid erhält. Aus dem im Wasserstoffstrom geglühten Rückstand zieht man durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter das Ruthenium aus.

F. Knapp (1) untersuchte das Verhalten verschiedener

(1) Dingl. pol. J. **220**, 446.

Zinnbleilegirungen gegen destillirtes Wasser, Essig und Kochsalzlösung. Er berücksichtigt dabei Temperatur, Concentration der Lösungen sowohl, wie Gröfse und Beschaffenheit der dem Angriff ausgesetzten Metallflächen und findet, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchern, Phlo und Pohl (1), dafs die aus 4 Thl. Zinn und 9 Thl. Blei bestehende Legirung sich im Vergleich zu zinnreicheren durch grofse Widerstandsfähigkeit auszeichnet. Im Allgemeinen waren die den Legirungen entzogenen Metallmengen auch unter ungünstigen Versuchsbedingungen unerheblich zu nennen, so dafs etwa gesundheitsschädliche Wirkung bei der Verwendung solcher Legirungen zu Küchengeräthschaften nicht zu befürchten ist.

de Ruolz-Montchal und de Fontenay führen in einer Mittheilung (2) an die Pariser Academie ihre Entdeckung und Anwendung der *Phosphorbronze* auf das Jahr 1854 zurück und zeigen dann eine Probe dieses Productes mit 9 Proc. Phosphor, dessen Dichte 7·764. Sie besitzt einen feinkörnigen Bruch von stahlgrauer Farbe, vermag eine sehr hohe Politur anzunehmen und ist bedeutend härter als gewöhnliche Bronze; während mehrerer Stunden in einem Tiegel erhitzt verliert sie einige Tausendstel Phosphor und bildet einen vollkommen blasenfreien Gufs. Eine aus diesem Meterial gegossene Glocke zeigte einen reineren und intensiveren Ton als eine gleiche Glocke aus Bronze hergestellt. Es ist eben die Masse der ersteren homogener als die der letzteren. — Enthält das Kupfer nur einige $^1/_{1000}$ Thl. Phosphor, so resultirt ein Product, das dem gewöhnlichen Kupfer in seinen Eigenschaften sehr nahe steht, dafür im Gegensatz zu diesem sehr leicht sich giefsen läfst. — Auch der gewöhnlichen Bronze haben Sie Phosphor zugefügt, etwa $^1/_{2000}$ Thl., und ein Product erhalten, das vor diesem durch Härte und gröfsere Widerstandsfähigkeit sich aus zeichnet, daher vorzüglich zu Achsenlagern sich eignet und den Vorzug besitzt, sich ohne Verlust leicht umgiefsen zu lassen; es schützt der

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 328. — (2) Compt. rend. 82, 783.

Phosphor das flüssige Kupfer gegen Sauerstoffaufnahme und verhindert dadurch das Schäumen und Spritzen bei eintretendem Erstarren.

Die White-Brafs-Company in Southwark (1) bringt als *Manganbronze* eine Metallmischung in den Handel, die aus Mangan und gewöhnlicher Bronze bestehen soll. Sie zeigt einen dem feinkörnigen Stahl gleichen Bruch; ihre Härte kann bedeutend erhöht werden, ihre Farbe ist glänzend und gleich der von gutem Kanonenmetall. In der Rothglühhitze läfst sie sich schmieden, zu Blechen walzen und zu Draht und Röhren ziehen. Die Prüfung auf die Festigkeitsverhältnisse mehrerer Stäbe aus diesem Metall ergab für gegossenes Material eine mit mittelgutem Stabeisen gleiche absolute Festigkeit und Dehnung, während seine Elasticitätsgrenze höher ist. Geschmiedete Probestücke übertrafen das beste Stabeisen an Festigkeit und Ausdehnung und erreichten darin weichen Stahl.

Fr. Dietlen (2) theilt ein Vollende-(*Finir-*)*Verfahren für Bronze- und Messingwaaren* mit. Die fertig montirten Gegenstände werden, wenn kein Weichloth an ihnen ist, zur Entfernung des Fettes leicht geglüht, andernfalls mit Sodalaugen gebürstet und mit Sägespähnen getrocknet. Hierauf werden sie matt geätzt und übergeht man die erhabenen Stellen mit dem Polirstahl, wobei kein Fett, sondern reines Wasser anzuwenden ist. Die mit Kreide gebürsteten und schwach erwärmten Gegenstände werden dann gefirnifst. Zum Mattätzen dienen gleiche Theile Schwefelsäure und Salpetersäure und zum Röthlichfärben des hellen oder grünlichen Messinggegenstandes kocht man denselben in Weinsteinlösung. Zur Herstellung des Firnifs löst man 65 g lichtbraunen Schellack in 1 l Alkohol, dem etwas Curcumamehl zugefügt werden soll. Das Ganze wird noch warm durch einen Filz filtrirt.

Meidinger (3) erörtert in ausführlicher Weise einige Ab-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 384. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 90. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 61.

änderungen, die Er an den von Ihm construirten galvanischen Elementen (ausgeführt von Bussemer in Heidelberg) angebracht hat. Es besteht jetzt diefs Element aus einem cylindrischen Glashafen, dessen innerer Peripherie sich ein in schwefelsaure Magnesialösung eintauchender Zinkcylinder anschliefst. Auf dem Boden des Glashafens nimmt ein kleiner Glasbecher einen Bleicylinder als negativen Pol auf, von dem als Ableiter zur Herstellung der Verbindung ein Bleistreifen nach aufsen führt. Auf dem oberen Rande des Glashafens hängt ein mit Kupfervitriol gefüllter Glasballon, dessen nach abwärts gekehrte und in den kleinen Becher hineinragende Halsöffnung durch ein mit einem Kork eingesetztes Glasröhrchen noch verengt ist. Er bespricht schliefslich die Vorzüge dieser Abänderungen gegen die ältere Form dieser Elemente. — Derselbe (1) bespricht in einer Controverse gegen Kick die für Herstellung eines dichten, möglichst wenig krystallinischen, galvanischen Niederschlags zu erfüllenden Bedingungen. Er hebt unter anderm hervor, dafs bei neutralen Kupfervitriollösungen das Verhältnifs von Stromdichte zur Concentration der Lösung für eine bestimmte Beschaffenheit des galvanischen Niederschlages eine constante Gröfse sei, während bei sauren Lösungen der Concentrationsgrad in sehr weiten Grenzen schwanken kann, ohne die gute dichte Beschaffenheit des Niederschlages zu beeinträchtigen. Er versucht des Weiteren einen Erklärungsgrund für die schädliche Wirkung chlorhaltiger Säuren auf einen derartigen Kupferniederschlag in dem secundär entstehenden Kupferchlorür, welches zwischen das niedergeschlagene Kupfer sich einlagere. Schliefslich schlägt er noch vor, die Wirkung schwacher Ströme auf Metalllegirungen zur Scheidung der positiven Bestandtheile von den negativen zu benutzen, insofern eben eine solche Legirung, als positive Elektrode funktionirend, jene in Lösung gehen lassen, während diese, seien es Metalle oder eingesprengte Oxyde, zurückbleiben würden.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 141.

F. Kick (1) sucht in einer längeren gegen Meidinger gerichteten Discussion über die Grundsätze der *Glavanoplastik*, die oben mitgetheilten Ansichten Meidinger's, gestützt auf Versuche, als unhaltbar nachzuweisen, und behauptet, es sei im Gegentheil und wenn man absehe von secundären Processen, die Beschaffenheit metallischer Niederschläge nur abhängig von der Zusammensetzung der Flüssigkeit und unabhängig von der Stromstärke. Endlich bestätigt Er nochmals die früher schon von Ihm (2) mitgetheilte Beobachtung, daſs sich bei starken Strömen an der Anode ein Gemenge von fein vertheiltem Kupfer und Kupferoxydul ausscheide.

P. Cazeneuve schlägt vor (3), *galvanoplastisch zu überziehende Formen* zunächst in eine methylalkoholische Silbernitratlösung einzutauchen, nach dem Trocknen der Einwirkung von Ammoniakdämpfen und dann den bei 100° entwickelten Quecksilberdämpfen auszusetzen. Es sollen sich auf diese Weise behandelte Blätter, Blumen und Insekten galvanoplastisch mit einer Kupferschicht überziehen lassen.

F. Stolba empfiehlt (4) zur Vernickelung eiserner Gegenstände, dieselben vollkommen von Fett gereinigt in ein Bad einzuführen, welches aus 5 bis 10 Proc. Chlorzinklösung und so viel Nickelsulfat besteht, daſs dasselbe stark grün gefärbt erscheint. Nach 30 bis 60 Minuten langem Kochen haben sich die Gegenstände mit einer festhaftenden, aber dünnen Nickelschicht durchzogen. Ersetzt man das Nickel durch Kobaltsulfat, so überziehen sich die eingeführten Stahl- oder Eisengegenstände mit einer glänzenden Schicht metallischen Kobalts.

Die von Böttger (5) vorgeschlagene Methode zur *Verzinkung von Messing und Kupfer* ist auch anderen Orts (6) erwähnt.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 318. — (2) Siehe Jahresber. f. 1875, 1043. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 397; Compt. rend. **83**, 1341. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 396. — (5) Jahresber. f. 1875, 1044. — (6) N. Rep. Pharm. **25**, 442.

Metalloide, Säuren, Oxyde, Salze.

Townsend (1) leitet zur Erzeugung von *Chlor* ein Gemenge von Salzsäure und atmosphärischer Luft bei 92 bis 150° entweder über eine Mischung von gleichen Theilen Braunstein und Magnesia, oder über Ziegelstücke, die mit einer Lösung von Mangan- und Magnesiumchlorid getränkt sind.

Jurisch (2) macht Mittheilungen über umfassende, von Ihm und Anderen angestellte Untersuchungen zur Aufklärung des Deacon'schen *Processes* (3). Bekanntlich versagen die mit Kupfersulfatlösung getränkte Thonkugeln, wie sie bei diesem Procefs zur Verwendung kommen, sehr bald den Dienst. Es vermögen, wie die Erfahrungen ergeben, im Durchschnitt 120 Thl. Thonkugeln mit etwa 1 Proc. Kupfer das Chlor für 600 Thl. Chlorkalk zu liefern. Ist diese Production erreicht, so sinkt ihre zersetzende Wirkung für Salzsäure auf 20 bis 10 Proc. herab, wodurch die Unterbrechung des Processes nothwendig wird, um die unwirksam gewordenen Thonkugeln durch frisch getränkte ersetzen zu können. In Folge dieser Betriebsstörungen haben die meisten der Fabriken, welche den Deacon-Procefs eingeführt, denselben wieder aufgegeben. Jurisch untersuchte nun die Oberflächensubstanz solcher unwirksam gewordenen Thonkugeln und fand, dafs sie nur wenig Kupfer verloren, dagegen sehr viel Schwefelsäure aufgenommen hatten. So enthielt der in Wasser lösliche Theil der Oberflächenmasse 76·77 Proc., der in Wasser unlösliche Theil der Masse 39·1 Proc. Eisenoxydsulfat. Auch der Staub, welcher sich zwischen den Kugeln angehäuft hatte, ergab bei der Analyse 71·7 Proc. dieses Sulfats. Man hatte in der Fabrik (von Muspratt in Widnes) bei 390 bis 415° gearbeitet. Selbst die in den ersten Kühlgefäfsen condensirte Salzsäure enthielt beträchtliche Mengen Schwefelsäure und zwar in 1 l 9·37 g. Die Quantität des auf den Thonkugeln befindlichen Kupfers hatte sich nur um 15 bis

(1) Dingl. pol. J. **221**, 93. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 356, 488; **222**, 366. — (3) Jahresber. f. 1874, 1098.

höchstens 25 Proc. verringert. Jurisch schliefst, gestützt auf diese Thatsachen und eine Reihe eingehender Analysen, dafs das Unwirksamwerden der Kugeloberflächen nicht sowohl in der Verflüchtigung von Kupferchlorid, als vielmehr in der Umhüllung desselben durch die grofse Menge unwirksamer Substanzen begründet sei. Unter diesen letzteren erscheinen Ihm namentlich das Eisen- und Thonerdesulfat, weil in gröfster Menge vorhanden, als die gefährlichsten; aber auch die leichter flüchtigen Chloride des Arsens, des Antimons und des Aluminiums wirken schädlich, insofern sie das eigentlich bei 468° erst verdampfende Kupferchlorid schon bei 400° in beträchtlichen Mengen wieder entführen und mit diesem in der condensirten Salzsäure nachzuweisen sind. Da nun namentlich die Schwefelsäure es ist, welche die Masse des Thones zersetzt und dadurch Anlafs giebt zur Entstehung der das Kupfersalz umhüllenden unwirksamen Substanzen, so empfiehlt Er, einmal die Thonkugeln statt mit Kupfersulfat mit Kupferchlorid zu tränken, und dann die von der Sulfatschale aus mit dem salzsauren Gas entweichenden schwefels. Dämpfe von den Kugeln fern zu halten. Deshalb soll man vor Allem nie Ofengas zum Betrieb des Deacon'schen Processes verwenden, statt dessen zwei Sulfatschalen derart mit einander verbinden, dafs immer nur die auf 100° erhitzte ihr Gas, welches nur sehr wenig schwefels. Dämpfe enthält, für den Deacon-Procefs liefert, während die andere zur Vollendung der Zersetzung nothwendigerweise höher erhitzt, ihr schwefelsäurereicher gewordenes Chlorwasserstoffgas an die Coaksthürme abgiebt. Ist diese erschöpft und neu beschickt, so dienen ihre Gase im ersten Zersetzungsstadium dem Deacon-Procefs, während die erste nun stärker zu erhitzende Schale mit dem Coaksthurm in Verbindung gesetzt wird. — Ferner wird es zweckmäfsig sein, um die Menge der flüchtigen Chloride zu vermindern, arsenfreie Schwefelsäure zur Zersetzung des Kochsalzes anzuwenden. — Unwirksam gewordene Kugeln wird man, um neue Oberflächen zu schaffen, zweckmäfsig zerschlagen, und dann erst, mit Kupferlösung getränkt, in den Apparat wieder einführen; vielleicht auch würde eine mehrmonatliche Einwirkung

der Atmosphärilien und nachfolgendes Brennen der Kugeln zu demselben Ziele führen. — Es wird ferner einer von Hurter gemachten Beobachtung gedacht, wonach die Wirkung der Thonkugeln unter sonst gleichen Umständen wächst proportional mit ihrem Gehalt an Eisenoxyd und Thonerden, insofern diese eben die den Apparat durchziehenden Schwefelsäuredämpfe zurückhalten; es wirkt die gasförmige Schwefelsäure schädlicher als die gebundene. Erst wenn das Bindungsvermögen der basischen Thonmassen für die Schwefelsäure erschöpft, sinkt die Production von Chlor bedeutend. Auch in Stolberg bei Aachen hat man die schädliche Wirkung der Schwefelsäuredämpfe rasch erkannt und hat Hasenclever (siehe die folgende Mittheilung) vorgeschlagen, die Eigenschaft des Kochsalzes, mit Schwefelsäuredämpfen auch bei hoher Temperatur Sulfat zu bilden, zur Entfernung derselben aus dem Gasgemisch zu benutzen. — In England sucht man dasselbe Ziel durch partielle Condensation der Dämpfe zu erreichen, wodurch zugleich auch der für den Procefs schädliche Wasserdampf zum grofsen Theil beseitigt wird. — Jurisch theilt nun eine Reihe von Versuchen mit, wie sie im Laboratorium von James Muspratt and Sons angestellt worden, in der Absicht, die oben entwickelten Gründe für die Unwirksamkeit der Thonkugeln experimentell zu prüfen. Er gelangt dabei zu dem Schlufs, dafs die eigentliche Ursache für den Rückgang der Chlorerzeugung in der den Apparat dampfförmig durchziehenden, mit den anderen Gasen gemischten Schwefelsäure zu suchen sei. Er nimmt in Uebereinstimmung mit H. Hasenclever und Sartori an, dafs der Schwefelsäuredampf in Contact mit dem schwachglühenden Thonerdesulfat der Thonkugeln sich zersetze zu Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff, von denen ersteres auf Kosten des freien Chlors sofort sich wieder oxydirt zu Schwefelsäure, um dann von neuem wieder unter der Wirkung des glühenden Thones zu zerfallen, wodurch selbstverständlich die Chlorproduction wo nicht ganz verhindert, so doch wesentlich herabgesetzt wird. Die Versuche ergaben ferner, dafs während des Zersetzungsprocesses Schwefelsäure, Kupfer und Eisen dampfförmig

im Gasstrome enthalten sind, von diesen wandert am schnellsten die Säure, doch nimmt ihre Menge gegen das Austrittsende der Zersetzungsröhre hin ab, trotzdem neue Säuremengen am Eintrittsende zuströmen. Das Kupfer als Chlorid wandert etwas langsamer, hat die Neigung in eine in Wasser unlösliche Form einzugehen und häuft sich auf den Thonkugeln am Austrittsende an; ähnlich verhält sich das Eisenchlorid.

Aehnliche Mittheilungen und Betrachtungen, wie die soeben erwähnten, hat auch R. Hasenclever (1) über Deacon's *Chlorbereitung* gemacht (2). Gegenüber Jurisch wahrt Er sich die Priorität der Erklärung von der Wirkung der Schwefelsäure auf die Deacon'schen Thonkugeln und theilt die Erfahrungen der Fabrik Rhenania (2) mit, welche das Deacon'sche Verfahren vor einiger Zeit in Gebrauch genommen hat.

A. Keyworth (3) macht einige historische Mittheilungen über die Anwendung des *Chlors zu Bleichzwecken*.

S. Cabot jun. (4) veröffentlichte einige kurze Mittheilungen über Schwefelsäure-, Sulfat- und Chlorkalkfabrikation in England.

A. Favre (5) beschreibt das zur Fabrikation von *Chlorkalk* im südlichen Frankreich befolgte Verfahren. Dasselbe ist von dem gebräuchlichen nicht wesentlich und nur dadurch verschieden, daſs von je drei mit der Chlorkalkkammer verbundenen Chlorentwickelungsapparaten einer nicht functionirt, sondern als Reserveapparat dient. — Er macht auſserdem den Vorschlag, den Braunstein bei diesem Verfahren in Stücken auf einem durchbrochenen Gefäſsboden anzuwenden.

E. Mylius (6) machte in einer längeren Abhandlung Mittheilungen über die in der Technik befolgten Darstellungsweisen und Verwendung von *Chlor*, *Brom*, *Jod* und *Fluor*.

(1) Dingl. pol. J. 222, 253; N. Arch. ph. nat. 57, 165; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1070. — (2) Jahresber. f. 1874, 1098. — (3) Chem. News 33, 181. — (4) Am. Chemist 7, 14. — (5) Monit. scientif. [3] 6, 274. — (6) Hofmann, Entwickelung der chem. Industrie 1. Abth., 107 bis 143; Monit. scientif. [3] 6, 122, 228.

Nach Herland (1) soll man, um den bei der Veraschung der *Varec* verbundenen *Jod*verlust zu vermeiden, den frischen Seetang mit dünner Kalkmilch auslaugen und zwar so, daſs die frische Lauge zunächst den am weitesten schon ausgezogenen Tang überströmt, um schlieſslich in concentrirterem Zustande über noch frischem Tang abzufliefsen. Diese Lauge soll einen Abdampfrückstand liefern, der 45 bis 50 Proc. Verbindungen und 5 bis 6 Proc. Jodide enthält, während die durch Verbrennen gewonnene Asche kaum 15 Proc. Kalisalze und höchstens 1 Proc. Jodide enthielt.

P. W. Hofmann (2) schlägt vor, den zu Meggen in groſser Menge gewonnenen Schwefelkies, statt ihn als solchen zu exportiren, am Orte selbst auf *Schwefel* zu verarbeiten. Zu dem Zweck wird der Schwefelkies geröstet und die entstandene schweflige Säure über glühendes Schwefelcalcium geleitet; es entsteht schwefels. Calcium und Schwefel destillirt über. Der schwefels. Kalk soll mit Kohle reducirt als Schwefelcalcium von neuem wieder in den Procefs eintreten; auſserdem aber würde derselbe auch in Form von Sodaschlamm leicht zu beschaffen sein. Das Verfahren hat sich bei der Ausführung in kleinem Maſsstabe bewährt, die Durchführung im Groſsen, womit Hofmann beschäftigt ist, würde vor Allem wesentliche Transportersparnisse sichern, insofern statt des Kieses nur Schwefel zu transportiren wäre und die unter diesen Verhältnissen in hinlänglicher Menge gewonnenen Rückstände würden vollauf genügen zum Betrieb eines Hohofens.

A. Barbaglia (3) veröffentlichte aus einem Berichte des Bergingenieurs Lorenzo Parodi Mittheilungen über die *Schwefelindustrie Siciliens*.

F. Sestini (4) beobachtete, daſs in einem Gemenge von Gyps mit *Schwefel* oder in einem solchen von kohlens. Kalk mit Schwefel, wenn bis zur Sublimation des Schwefels erhitzt,

(1) Dingl. pol. J. **222**, 400; Compt. rend. **82**, 1490. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 332. — (3) Hofmann, Entwickelung der chem. Industrie 1. Abth., 144 bis 153. — (4) Arch. Pharm. [3] **9**, 427.

beträchtliche Quantitäten von Schwefelcalcium entstehen, und zwar bei Anwesenheit von Kalk mehr, als bei Gegenwart von Gyps. Derselbe führt auf diefs Verhältnifs den Schwefelverlust zurück, welchem man erfahrungsgemäfs bei der Gewinnung des Schwefels aus gypshaltiger Erde ausgesetzt ist. Man pflegt längst schon, mit dieser Verlustquelle bekannt, in der Romagna, woselbst man Schwefel in dem Doppione (ein mit Destillationstöpfen doppelreihig besetzter Ofen) durch Destillation schwefelhaltiger Erde gewinnt, aus dieser die in ihr auftretenden Gypskrystalle vorher sorgfältig zu entfernen. In dem Calcarone, wie er in Sicilien gebräuchlich ist, wird der Schwefel nur durch Ausschmelzen von der ihn umschliefsenden Erde geschieden, wobei die erforderliche Wärme durch Verbrennung von einem Theil des Schwefels erzielt wird. Hier ists namentlich das Wasser der gypshaltigen Gesteine, welches, da es auf Kosten des verbrannten Schwefels verdampft, die Ausbeute an Schwefel wesentlich schmälert; aber auch hier ist die Temperatur an einzelnen Stellen der brennenden Schwefelmasse hoch genug, um durch Bildung von Schwefelcalcium gleichfalls Schwefelverlust zu veranlassen. In einigen dieser Rückstände, in Sicilien unter dem Namen „Ginese“ bekannt, fand Sestini 2, 9, 10 und selbst bis zu 51 Proc. Schwefel.

O. Schott (1) hat sich ein Verfahren zur Gewinnung der bei der Glaubersalzglasfabrikation entweichenden *schwefligen Säure* patentiren lassen. Er erhitzt das für eine bestimmte Glasart hergestellte Gemenge von Gyps, Sulfat, Kieselsäure und Kohle in einem Muffelofen unter zeitweisem Umrühren bis zur Hellrothgluth. Die entweichende Kohlen- und schweflige Säure sollen in die Schwefelsäurekammer geleitet werden und die gesintert resultirende feste Masse, von Ihm als Rohglas bezeichnet, soll durch Zufügung von wenig Wasser zersprengt, resp. zerkleinert werden, wobei gleichfalls noch nach den Kammern zu leitende schweflige Säure auftritt. Das zerkleinerte Rohglas

(1) Dingl. pol. J. **221**, 142.

soll dann unter Zusatz von Sand, Soda oder Kalk zu Glas von jeder gewünschten Zusammensetzung geschmolzen werden. Schott hebt hervor, dafs der Masse nicht aller Schwefel entzogen werden dürfe, damit beim nachherigen Glasschmelzen noch hinlänglich Gas sich entwickle, um die Homogenität der Masse zu sichern und ein Streifigwerden zu verhüten.

E. Moride (1) beschrieb ein von Ihm ausgebildetes Verfahren, nach welchem seit Jahren schon die Bewohner der westlichen Küste Frankreichs, namentlich der Vendée und Bretagne, die reichlich an der Küste sich findenden *Fucusarten* dem *Verkohlungsprocefs* unterwerfen und zwar in einem aus wenigen Steinen improvisirten Ofen, auf welchem man die Algen aufschichtet und damit umgiebt. Das Product findet Verwendung zur Gewinnung von Pottasche, Jod und Brom auf dem Wege der Extraction, oder es dient auch, nach Zusatz von Phosphaten und thierischen Substanzen, zur Düngerfabrikation. 100000 kg frische Pflanzen liefern 20000 kg trockene Masse, die 5000 kg Kohle ergeben; diese enthält wieder 3500 bis 4000 kg Salze. Man rechnet davon etwa 20 Proc. Pottasche, 20 Proc. Soda und 28 bis 30 Proc. Kalksalze. Moride empfiehlt diese Algenkohle als ausgezeichnetes Desinfectionsmittel. Die ausgewaschene Kohle ist ein vortreffliches Entfärbungsmaterial, während die gewonnenen Salze medicinische Verwendung finden. Hauptsächlich sind es die in tiefen Meeren wachsenden Pflanzen, welche man zur Herstellung der Algenbäder benutzt.

R. Frazer Smith (2) bestätigt die bekannte Erfahrung, dafs durch die Benutzung der *Thierkohle* in Zuckerraffinerieen sogen. freier, nicht an Säure gebundener und auch nicht durch Säure ausziehbarer Kalk in die Kohle übergeht. Diese Kalkmenge erreicht nach Seinen Analysen 1 bis 3 Proc., nach einer Analyse von Wagner selbst über 7 Proc., je nachdem die Kohle den Wiederbelebungsprocefs mehr oder weniger oft durchgemacht hat. Die Ansicht Wagner's, wonach

(1) Ann. chim. phys. [5] 7, 1433. — (2) Chem. News 38, 100.

dieser Kalk an organische Säuren gebunden sein soll, hält Smith nicht für zulässig, weil er der Kohle nicht durch Lösungsmittel zu entziehen ist. Nach Stammer sollen diese organischsauren Kalksalze in Ammoniakwasser löslich sein, aber auch diese Angabe fand Smith nicht bestätigt. Um nun zu prüfen, ob der Kalk etwa in einer in Wasser und Ammoniak unlöslichen Verbindung in der Kohle enthalten sei, wurde eine zur Wiederbelebung bestimmte Kohlenprobe vor und nach dem Glühen analysirt, in der Erwartung, dafs in Folge der Zersetzung eines etwa vorhandenen organisch-sauren Kalksalzes nach dem Glühen mehr Calciumcarbonat als vorher sich finden müsse. Doch führte in beiden Fällen die Analyse für sämmtliche Bestandtheile zu fast identischen Resultaten und die ursprünglich vorhandene Menge an freiem Kalk, 3·07 Proc., betrug nach dem Brennen 2·97 Proc.; auch die directe Untersuchung auf Fettsäuren in der Kohle ergab deren Anwesenheit nur in Spuren. Smith ist nach alledem geneigt anzunehmen, der sogen. freie Kalk der Kohle sei in einer apatitartigen Verbindung von folgender Zusammensetzung enthalten :



$$3\, Ca_3P_2O_8 + CaO.$$

Dabei stützt Er sich auf die Ergebnisse Seiner Analysen und namentlich auf die von Wibel (1) gemachte Beobachtung, wonach neutrales Calciumphosphat mit Caseïn gemengt und geglüht eine aus 5 Mol. Calciumoxyd bestehende basische Verbindung liefert, die nach Seiner (Smith's) Ansicht nach mehrfach wiederholtem Mengen und Glühen mit Caseïn schliefslich in den von Ihm supponirten Apatit übergegangen sein würde; denn der Wibel'sche Procefs entspricht dem der Wiederbelebung der Kohle in Fabriken. Das Vorkommen dieses basischen Apatits in den Knochen, wie diefs Aeby behauptet, bestreitet Smith auf Grund Seiner schon mehrfach angeführten Analysen der Kohle aus den Knochen. Auch die von Warington (2) beobachtete Zersetzung des neutralen Kalkphosphats zu basischem

(1) In der Jahresber. f. 1874, 251 angeführten Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1870, 1166.

durch Wasser findet bei der Wiederbelebung der Kohle nicht statt, insofern dieselbe, anhaltend mit Wasser gekocht, an dieses hauptsächlich Kalk abgiebt. Es wäre also hier nur die Operation des Glühens unter gleichzeitiger Mitwirkung organischer Substanzen, welche die Bildung des basischen Apatits bewirkte.

R. Biedermann veröffentlicht (1) eine Abhandlung über den *Kohlenstoff* in seiner Form als Graphit und dessen technische Verwendung.

F. Tiemann machte (2) Mittheilungen über die Darstellung von *Bor* und dessen Verbindungen.

K. Kurz berichtete (3) über die *Borsäure*-Fabrikation in Toscana.

O. Liebreich erörterte (4) die praktische Verwerthung des *Stickoxydulgases*.

O. Braun veröffentlichte (5) eine Abhandlung über *Schwefelkohlenstoff*industrie.

R. Hasenclever machte Mittheilungen (6) über die den älteren Schalenformen mehr ähnliche Fabrikation der *Schwefelsäure*.

F. Bode (7) bespricht in einer mit Zeichnung versehenen Mittheilung eine von Faure und Keſsler construirte *Platinschale* für die *Schwefelsäureconcentration*, sowie eine den älteren Schalenformen mehr ähnliche (8) von Desmoutis, Quenessen und Le Brun. — Nach Johnson, Matthey u. Comp. (9) soll die Schale von Faure und Keſsler keine Vortheile vor der bisher gebräuchlichen gewähren.

Lamy beschreibt (10) in eingehender Weise *Schwefelsäuredestillationsapparate* von Faure und Keſsler.

(1) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 247 bis 259; Monit. scientif. [3] **6**, 1025. — (2) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 322 bis 342; Monit. scientif. [3] **6**, 1222 — (3) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 343 bis 348; Monit. scientif. [3] **6**, 1236. — (4) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 214 bis 218. — (5) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1 Abth., 260 bis 279. — (6) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 154 bis 191; Monit. scientif. [3] **6**, 242. — (7) Dingl. pol. J. **220**, 334, 336; siehe auch Jahresber. f. 1874, 1107. — (8) Daselbst **221**, 541. — (9) Chem. News **33**, 95. — (10) Monit. scientif. **6**, 429.

Scheurer-Kestner (1) veröffentlicht die Resultate einer Untersuchung über die *Abnutzung der Platingefäfse* beim Concentriren der Schwefelsäure. Eine 30 Proc. Iridium enthaltende Schale ist weniger leicht (einem Versuche zufolge) der Zerstörung bei der Verdampfung der Schwefelsäure ausgesetzt, als eine reine Platinschale.

Derselbe begründet in einer eingehenden Abhandlung (2) über die Zusammensetzung der *Röstgase von Schwefelkiesöfen* Seine früher gemachte Beobachtung (3) über den Schwefelsäuregehalt dieser Gase durch Hinweis auf die Thatsache, dafs dieselben stets 5 bis 6 Proc. Sauerstoff weniger enthalten, als dann, wenn der Sauerstoff den Schwefel nur zu schwefliger Säure oxydirt hätte. Er hält den von Bode (4) erhobenen Einwand, wonach der vermifste Sauerstoff nicht in den Röstgasen als freie Schwefelsäure, sondern in der an das Eisenoxydul gebundenen Schwefelsäure der Röstrücksände zu suchen sei, für nicht stichhaltig, insofern dieselben nur $1^1/_2$ bis 2 Proc. Schwefel enthielten, theils als Eisensulfuret, theils als Eisensulfat.

A. Favre beschreibt (5) das im südlichen Frankreich bei der *Schwefelsäure*fabrikation befolgte Verfahren und giebt Zahlen über die Betriebskosten.

H. Kämmerer beschrieb (6) einen *Apparat* zur Demonstration der verschiedenen *Processe*, wie sie in den *Schwefelsäurekammern* stattfinden.

A. Geyger besprach (7) die in der Technik befolgten Methoden zur Darstellung und quantitativen Bestimmung der *Salpetersäure* und ihrer *Salze*.

H. Göbel (8) erörtert in einer Abhandlung über die Fortschritte der Fabrikation der *Salpetersäure* die bisher allerdings erfolglosen Versuche, die Schwefelsäure zur Zersetzung

(1) Dingl. pol. J. **221**, 82. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 512. — (3) Jahresber. f. 1875, 162. — (4) Jahresber. f. 1875, 162. — (5) Monit. scientif. [3] **6**, 270. — (6) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1545. — (7) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 200 bis 213; Monit. scientif. [3] **6**, 254. — (8) Dingl. pol. J. **220**, 238.

des Natronsalpeters zu umgehen und wendet sich dann zu den mit der Condensation der Salpetersäure verbundenen Fabrikationsschwierigkeiten; namentlich ist der durch den raschen Temperaturwechsel verursachte häufige Bruch der Vorlagen begleitet von empfindlichen Störungen und grofsen Verlusten. Derselbe hält die zur Condensation der Säuredämpfe in England gebräuchlichen, mit Wasser gekühlten Steingutschlangen für unpraktisch, weil auch sie dem Zerspringen ausgesetzt wären. Er wendet statt derselben ein mit Wasser stark gekühltes, ziemlich weites Glasrohr an, welches durch das eine Ende mit dem Entwickelungsgefäfs, durch das andere Ende mit der Vorlage in Verbindung steht. Diese Vorrichtung gestattet, in einem Apparat 300 kg Salpeter in 36 Stunden zu zersetzen, ohne Nachtheile für Glaskühler und Vorlagen, die zudem von neun auf drei reducirt werden können. Die erste derselben zeigte durchschnittlich 30 bis 50° und im Maximum 70 bis 80°. — Göbel hebt hervor, dafs das Verfahren seit 1874 sich bewährt habe; die Vorlagen springen nicht mehr, es wird mehr Säure in concentrirter Form gewonnen und resultirt selbst eine höhere Ausbeute, entsprechend etwa 4,07 Salpeter, die nach dem älteren Verfahren durch mangelhaften Betrieb verloren gehen. Auch wendet Er zur Condensation der aus der Vorlage entweichenden noch absorbirbaren Stickstoffverbindungen einen mit Coaks gefüllten und von Schwefelsäure durchflossenen Absorptionsthurm an. — Zum Schlufs wird noch eine Tabelle mitgetheilt, aus welcher hervorgeht, um wieviel eine Salpetersäure, heifs gemessen (von 15 bis 45°), bei ihrem Erkalten auf 15° in ihrem Gewicht nach Beaumégraden zunimmt.

Le Neve Foster machte Mittheilung (1) über die Gewinnung der *Borsäure* in Toskana.

E. Dollfus (2) empfiehlt, den bei der Bleizuckerfabrikation aus Essigsprit stets in geringen Mengen auftretenden

(1) Arch. Pharm. [3] **9**, 430. — (2) Polytechn. Notizblatt 1875, 321; Dingl. pol. J. **219**, 92.

Aldehyd dadurch zu gewinnen, dafs man die bei der Einwirkung von Essigsäure auf Bleiglätte zuerst frei werdenden Wasserdämpfe, welche den Aldehyd enthalten, in eine gut functionirende Kühlvorrichtung leitet und dem resultirenden Product das Wasser durch Rectification über gebrannten Kalk entzieht.

R. Warington (1) macht ausführliche Mittheilungen über die Gewinnung der *Citronensäure*. Es wird nach Ihm der gröfste Theil der Citronensäure in England aus Limonensaft, der kleinere Theil aus Bergamottsaft und einer Limonenvarietät der Antilleninseln Dominica und Monserrat gewonnen. — In einer zweiten Abhandlung verbreitet sich Warington über die Zusammensetzung des rohen *Weinsteins*, der *Weinhefen* und verschiedener Sorten von *Cremor tartari*.

L. Ramdohr beschreibt (2) ein von Droux verbessertes Verfahren zur *Stearinsäurefabrikation*. Es wird nach demselben eine Mischung von Talg und Palmöl in einem mit Rührwerk versehenen Autoclaven, nachdem mit Wasser bei hoher Temperatur und hohem Druck die Verseifung erfolgt, noch mit 2 bis 3 Proc. Kalk behandelt; dieser Procefs liefert 92 bis 93 Proc. Fettsäure und 8 bis $8^1/_2$ Proc. Glycerin von 28° B. Die gewonnenen Fettsäuren werden nun in einem gufseisernen, mit Röhrvorrichtung versehenen Apparat der Einwirkung von 4 bis 5 Proc. concentrirter Schwefelsäure unterworfen, mit Wasser gewaschen und in einem cylindrischen stehenden Gufseisenkessel durch unmittelbar einströmenden, bis höchstens auf 300° erhitzten Dampf destillirt. Eine sorgfältig geleitete Operation soll aus einer Mischung von 30 Thl. Talg und 70 Thl. Palmöl 58 bis 60 Thl. Stearin von 51° Schmelzpunkt, 28 bis 30 Thl. Elaïn und 8 Thl. Glycerin von 28° B. erzielen lassen.

Die *Reinigung von Kesselwasser* ist wieder (3) Gegenstand mehrerer Abhandlungen gewesen. — Das de Haën'sche Verfahren (3) wird neuerdings (4) ungünstig beurtheilt. — Lochner (5)

(1) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 732, 767. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 518. — (3) Jahresber. f. 1875, 1046. — (4) Dingl. pol. J. **221**, 385. — (5) Daselbst.

theilt ein auf der Station Erfurt und Weifsenfels gebräuchliches Mittel mit, welches aus einem Gemenge von Chlorbaryum ($7^1/_2$ Thl.) und zu einem Brei gelöschtem Aetzkalk (1·44 Thl.) besteht. In denselben Fabriken findet auch Soda und Paralithion Anwendung. Kessel mit Einlagen kommen nach Demselben ganz aus dem Gebrauch. — F. Fischer (1) stellt die Mittel zur Verhütung von *Kesselstein* in mehreren Abhandlungen zusammen, verwirft die sogenannten Universalreinigungsmittel und die Methode, das specifische Reinigungsmittel (das sich aus der Natur des verwendeten Wassers ergiebt) in den Kessel selbst einzuführen, statt das Wasser aufserhalb desselben damit zu fällen. Enthält das Wasser nur Dicarbonate, so ist ihre Beseitigung durch einen Vorwärmer oder Kalkmilch zu bewirken, enthält es nur schwefels. Calcium, so verwendet man dazu Chlorbaryum oder Soda und sind beide Unreinigkeiten darin vorhanden, so finden Kalkmilch mit Soda oder Chlorbaryum zugleich Anwendung. Zink verhindert, in den Kessel eingeführt, die Steinbildung nicht, es kann im Gegentheil in den Unterkesseln nachtheilig wirken durch Zusammensintern mit dem Schlamm zu einer fest an den Platten haftenden Masse. Weinling (2) veröffentlicht Seine Erfahrungen über Kesselsteinmittel mit dem Schlufsresultat, dafs im Grunde alle in Vorschlag gebrachten, in den Kessel einzuführenden Mittel zu verwerfen seien und die Reinigung des Wassers aufserhalb desselben auf chemische Weise nur dann sich rentire, wenn 1 cbcm desselben nicht über 5 Pf. koste. — K. Möller (3) bespricht in einer ausführlichen Abhandlung ein von Bérenger-Stingl (4) befolgtes Verfahren zur Reinigung des Speisewassers und beschreibt die von K. und Th. Möller diefsbezüglich angebrachten Verbesserungen. Das verbesserte Verfahren ist derartig, dafs Natronlauge, klares Kalkwasser und Speisewasser gleichzeitig in einen eisernen Mischcylinder einströmen und von da durch geschlossene

(1) Dingl. pol. J. **220**, 181, 261, 367; **222**, 166, 237. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 92. — (3) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1876, 587. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1047.

Filter, von mechanischen und chemischen Unreinigkeiten befreit, in den Dampfkessel eintreten. Der dazu benutzte Apparat functionirt mit der Regelmäfsigkeit eines Uhrwerks und liefert ein von Kalk- und Magnesiasalzen volkommen freies Speisewasser. Derselbe bespricht auch die Mängel des de Haën-schen Verfahrens (siehe oben), die besonders bei magnesiumhaltigem Wasser dadurch hervortreten, dafs das Chlorbaryum, falls nicht vorher überschüssiges Kalkhydrat hinzugefügt wurde, damit bei der hohen Kesseltemperatur Magnesia und Salzsäure erzeugt. Letztere zerstört natürlich die Kessel, zumal das dadurch gebildete Eisenchlorür, gerade wie das ursprüngliche Chlormagnesium, Anlafs zur Salzsäurebildung giebt. — F. Anthon (1) findet, dafs zur vollständigen *Entgypsung des Wassers* ein grofser Ueberschufs an oxals. Baryum anzuwenden ist (auf 5·7 Thl. Gyps 16 Thl. Baryumsalz) nnd die Fällung zweckmäfsig bei einer Temperatur von 100° sich vollzieht. — Trouète uud Ducoux (2) bringen ein Gemenge von 1 Thl. Kalkpulver, 1 Thl. Weizenmehl, 1 Thl. Bohnenmehl, 2 Thl. thierischem Fett, 1 Thl. Blauholzextract, 1 Thl. Soda und 1 Thl. Glaubersalz unter dem Namen *Tartrifuge* als *Mittel gegen Kesselstein* in den Handel. — Ein anderes, von Meyn und Comp. (3) verbreitetes Mittel besteht aus Chlorbaryum, Chlorammonium und Eisenoxyd und nennt sich *Anti-Kesselstein*. — Von Amerika aus (4) wird gegen Kesselsteinbildung mit caustischen Alkalien gekochte Stärke *(Apparatine)* empfohlen, von anderer Seite aus jedoch vor diesem Mittel gewarnt. — Auch C. Forbach (5) hat sich über die *Abscheidung von Calciumdicarbonat aus Wasser* mittelst Kalk geäufsert. — Endlich hat Betts (6) den gefährlichen Vorschlag gemacht, die Carbonate des Speisewassers durch Salzsäure zu zersetzen.

H. Hanisch (7) veröffentlicht die Analyse zweier *Kesselsteine*, wie sie resultirten vor und nach Einführung des de Haën-

(1) Dingl. pol. J. **219**, 546. — (2) Daselbst **221**, 488. — (3) Daselbst **222**, 395. — (4) Daselbst **221**, 185. — (5) Daselbst **222**, 92. — (6) Daselbst **221**, 90. — (7) Dingl. pol. J. **221**, 89.

schen Verfahrens (siehe oben). Der zuletzt entstehende Stein war dünn, aber hart und enthielt merkwürdigerweise 54·98 Baryumoxyd, 32·7 Schwefelsäure, 7·35 Magnesiumoxyd und 0·11 Chlor, im Rest noch Kalk und Wasser. Hanisch glaubt, die Umsetzung eines Theils des Chlorbaryums mit den Sulfaten vollende sich erst im Dampfkessel. — Auch A. Belohoubek (1) veröffentlicht zwei Kesselsteinanalysen.

W. Kalmann (2) theilt Analysen von Kesselspeise*wasser* mit, die nach dem Vorgange von Béranger (siehe oben) mit Kalk und Natronzusatz *weich* gemacht waren. Das Verfahren scheint nach diesen Analysen und den gemachten Erfahrungen seinen Zweck zu erfüllen.

F. Fischer bespricht in mehreren Abhandlungen (3) den *Einfluſs der* verschiedenen *Wässer* auf das Material der zu ihrer Leitung verwandten Röhren.

Le Tellier (4) beschreibt einen *für die Reinigung von Kesselspeisewasser* bestimmten *Apparat*. Zunächst wird in einem vertical stehenden Eisenblechcylinder die mit Kalkmilch. resp. Soda gebildete Lösung erzeugt, welche dann durch aspirirte Luft innig gemischt mit dem zu behandelnden Wasser in einen zweiten, daneben stehenden gröſseren geschlossenen Blechcylinder eintritt. Durch ein in der oberen Ecke angebrachtes Ventil entweicht die Luft, während die gefällten Bestandtheile von dem Wasser mit Hülfe eines eigenthümlichen, aus Röhren bestehenden, in diesem Cylinder befindlichen Filtrirapparate geschieden werden. Der Apparat soll sicher functioniren und sollen diese Filterröhren durch einen Wasserstrom entgegengesetzter Richtung leicht zu reinigen sein.

A. Oppenheim besprach in einer längern Abhandlung (5) die technischen Darstellungs- und Verwendungsweisen der Elemente des *Wassers*, sowie Darstellung, Eigenschaften und Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds.

(1) Dingl. pol. J. **221**, 90. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 349. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 461, 522. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 88. — (5) Hofmann, Entwickel. d. chem. Industrie 1. Abth., 1 bis 46; Monit. scientif. [3] **6**, 128.

E. Frankland veröffentlichte (1) eine Abhandlung über die analytischen Methoden zur Untersuchung des *Trinkwassers* und über die Reinigung desselben.

P. Schweitzer bestätigt (2) die bekannte Wahrnehmung, dafs *bleierne Röhren*, zur Leitung von Regenwasser benutzt, an dieses beträchtliche Mengen Blei abtreten.

C. Schmidt veröffentlichte (3) in einer 140 Seiten umfassenden Broschüre „Eine hydrologische Untersuchung", eine grofse Zahl von *Wasseranalysen* enthaltend, die von Ihm im Interesse der Wasserversorgung Dorpat's und Reval's angestellt worden sind.

A. Belohoubek veröffentlichte (4) eine Reihe von Untersuchungen des Moldauwassers.

Smith empfiehlt (5), für Schmelzungen von Kali- oder Salpeter Platintiegel mit einem dünnen Goldüberzug anzuwenden.

Ph. Pauli reclamirt (6) die Priorität für die fabrikmäfsige *Darstellung weifsen Aetznatrons* für Bryde. Derselbe hat im Jahre 1859 schon beobachtet, wie bis zum Rothglühen erhitztes Aetznatron das Eisenoxyd abschied, welches nach dem Erstarren der Masse im obern Theil derselben sich ansammelte. Pauli stellte dann später fest, dafs gleichzeitig mit dem Eisen auch die Thonerde sich abscheidet, während Kalk dagegen in grofser Menge von Aetznatron gelöst wird.

E. Bazin schlägt vor (7), um caustisches *Natron* zu gewinnen, das mit Natriumsulfat und Kohle erzeugte Schwefelnatrium in wässeriger Lösung durch Behandlung mit Kupfer- oder Eisenoxyd in Aetznatron überzuführen.

Die im Hofmann'schen Bericht (8) enthaltenen Mittheilungen von H. Grüneberg über *Potasche-Industrie* sind in das angeführte Journal übergegangen.

(1) Monit. scientif. [3] **6**, 284; siehe auch diesen Bericht S. 966. — (2) Am. Chemist, June 1, 1876. — (3) Aus „Archiv für die Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands" [1] **8**. — (4) Sitzungsber. d. böhm. Ges. d. Wissensch. 1876, 1. Heft. — (5) Dingl. pol. J. **219**, 183. — (6) Chem. News **33**, 187. — (7) Compt. rend. **82**, 759. — (8) Am. Chemist **7**, 65.

H. Schwarz (1) giebt in einer längeren Abhandlung die Resultate von Versuchen, die in der Absicht angestellt waren, aus dem zu Kaluss (Galizien) in mächtigen Lagern sich findenden *Kainit* das Kaliumsulfat abzuscheiden; Er findet zunächst, dafs dieser Kainit circa 50 Proc. Schönit, 24 bis 30 Proc. Chlornatrium und 13 bis 15 Proc. Chlormagnesium enthält. Die Versuche, eine Trennung der Salze durch kaltes Wasser, sowie durch Krystallisations- und Soggeverfahren zu erzielen, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen und gestatteten höchstens 1 Thl. des Chlormagnesiums dem Salzgemisch zu entziehen. Der Versuch, das Chlormagnesium unter Glühhitze durch Wasserdampf zu zersetzen, oder durch Glühen mit Kohle das schwefels. Magnesium der Masse unter Bildung von schwefliger Säure und Kohlensäure als Magnesia abzuscheiden, waren von nur mangelhaftem Erfolg; dagegen gelang es mit Hülfe von feingemahlenem Gyps, aus der Kainitlösung circa 60 Proc. des darin enthaltenen Kaliumsulfats in der Form des Doppelsalzes von Kaliummagnesiumsulfat abzuscheiden. Aus dieser Verbindung läfst sich dann durch kochendes Wasser das Kaliumsulfat ausziehen, während der zurückbleibende etwas kalihaltige Gyps zur Zersetzung neuer Kainitmengen Verwendung finden kann.

M. Faudel findet (2) den von einer Papierfabrik verwandten engl. *Alaun* bestehend aus :

Schwefelsaurer Thonerde	43·72
Kieselsäure	20·00
Wasser u. Unreinlichkeiten	36·30
Freie Schwefelsäure	0·00
	100·02.

Diefs Product ist nach Seiner durch Versuche begründeten Ansicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thone oder China-clay gewonnen. Ein Versuch, in dem 1·5 Thl. Thon, 1·8 Thl. Schwefelsäure von 1·52 spec. Gew. 2 Stunden lang bei 135 bis 140° unter einem Druck von 3 bis $3^1/_2$ atm in

(1) Dingl. pol. J. **219**, 345. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 365.

einem zugeleiteten Bleigefäfs auf einander einwirken, führte zu einer ähnlichen, allerdings noch schwach sauren Masse, die doch in Lösung durch Zusatz von Thonerde leicht zu neutralisiren ist. Für geringere *Papiersorten* soll dieser Alaun durch seine als Füllmasse wirkende Kieselsäure zweckmäfsig sein, wogegen für bessere Papiere sich die Alaundarstellung aus Thonerdehydrat und Schwefelsäure empfiehlt.

Davis (1) veröffentlicht eine Abhandlung über die schädlichen Dämpfe der *Soda*-Fabriken.

G. Lunge (2) theilt ein von Pohl (Liverpool) ausgebildetes Verfahren zum *Eindampfen von Kochsalzlösungen* mit.

V. L'Olivier (3) berichtet über das Vorkommen der *Natronsalpeterlager* in Südamerika.

C. Lieber (4) verkauft und empfiehlt *salpetrigs. Natrium* als Antichlor. Dieses Salz wirkt nicht wie das bisher verwandte unterschwefligs. Natron durch Abscheidung von Schwefel in den Poren der behandelten Gewebe schädlich und vermag doch, worauf R. Wagner (5) schon aufmerksam gemacht, durch je 100 Thl. Salz 103 Thl. Chlor unwirksam zu machen. 100 Thl. unterschwefligs. Natrium nehmen 114·4 Thl. Chlor auf.

G. Lunge macht (6) Mittheilung über das von Jones und Walsh befolgte Verfahren zur *Sulfatfabrikation*. Es bedienen sich die Genannten zur Zersetzung des Kochsalzes einer durch directes Flammfeuer von oben geheizten, mit Rührwerk versehenen gufseisernen flachen Schale. Die Schaufeln des Rührers mengen den Inhalt der Schale und bringen so Kochsalz und Schwefelsäure in den innigsten Contact, so dafs auch ohne überschüssige Säure das Salz schon bei 225° vollkommen zu zersetzen ist. Die Stellung der Schaufeln ist überdiefs eine derartige, dafs durch einen Wechsel der Bewegung der Schaleninhalt nach einer in der Peripherie befindlichen Entleerungsöffnung hingedrängt wird. Auf dem Deckengewölbe der Schale

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 412. — (2) Dingl. pol. J. 219, 245. — (3) Compt. rend. 81, 730. — (4) Dingl. pol. J. 221, 250. — (5) Siehe Dessen Jahresber. f. 1861, 619. — (6) Dingl. pol. J. 220, 232.

befindet sich ein mit beweglichem Conus verschlossener eiserner Fülltrichter, der es gestattet, die ganze Charge, 5 Tonnen Salz, mit einem Male in diese Schale zu entleeren. Lunge glaubt, dafs 20 Tonnen täglich mit einem derartigen Ofen zu verarbeiten seien. Der Ofen consumirt höchstens $^1/_3$ bis $^1/_4$ von dem bei dem älteren Verfahren verbrauchten Brennstoff und erheischen drei Oefen nur einen Arbeiter zur Bedienung. Das entweichende salzs. Gas zieht mit den Verbrennungsproducten zur Abkühlung durch einen langen Kanal nach einem mit einer Wasserdouche versehenen Steintrog, wodurch die Verbrennungsluft vom Rufs befreit und mit dem salzs. Gas vollkommen abgekühlt wird, ohne dafs letzteres in nennenswerthen Mengen sich condensiren soll. Von hier aus gelangt das Gasgemisch in einen 5 m hohen und 2 m weiten Condensationsthurm, aus dem die condensirte Säure mit 28° Tw., heifs gemessen, abfliefst. Die Essenluft enthielt nur 2·3 Salzsäure pro 1 cbm.

G. Lunge beschreibt (1) das zur *Verwerthung des abfälligen Natriumsulfats* auf einer englischen Kupferhütte befolgte Verfahren. Bekanntlich enthalten die an die Kupferhütten gehenden Abbrände der Schwefelsäurefabriken noch so viel Schwefel (3·7 und mehr Procent), dafs bei nachherigem Rösten mit Kochsalz 13 bis 31 Proc. der Abbrände an Natriumsulfat gewonnen werden können. Zu dem Zweck wurden die sauren Laugen der Kupferfällung in einem Ofen mit Ziegelsohle zur Trockne eingedampft, die erhaltenen Massen in einem andern Ofen schwach geglüht, dann fein gemahlen und endlich in einem Muffelofen einem oxydirenden Calciniren unterworfen. Das erhaltene Product in kochendem Wasser gelöst schied das durch das Glühen unlöslich gewordene Eisenoxyd vollständig ab; die Lösung selbst, Kochsalz und Glaubersalz enthaltend, wurde eingedampft in 3·05 m weiten und 1·83 m hohen, mit Rührwerk versehenen Cylindern, die geheizt wurden durch spiralförmig sie durchziehende Röhren, in denen Dampf von 2·7 atm Ueber-

(1) Dingl. pol. J. 219, 323.

druck circulirte. Die auf 1·37 bis auf 1·4 spec. Gew. concentrirte Lösung schied fast sämmtliches Sulfat ab und zwar vollkommen eisenfrei und nur $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ Proc. Kochsalz enthaltend; es wurde zur Glasfabrikation verwandt. Das Verfahren mufste wegen gesteigerter Kohlenpreise aufgegeben werden.

H. Grüneberg und J. Vorster schlagen vor (1), zur Erzeugung von *Soda* aus Kochsalz letzteres mit Thonerde zu einem Brei zu mengen, die Masse zu trocknen und in kleine Stücken zerschlagen der Wirkung rothglühenden Dampfes auszusetzen. Es soll dabei Natriumaluminat und Salzsäure gebildet werden; das Aluminat wird in Wasser gelöst und zersetzt mit Kohlensäure, wenn Soda, mit Aetzkalk, wenn Natron gewonnen werden soll. Die Thonerde soll auch durch andere Metalloxyde ersetzt werden können und wenn man statt Kochsalz Chlorkalium in den Procefs einführt, so soll nach diesem Verfahren auch Aetzkali darzustellen sein.

R. Wagner macht (2) historische Mittheilungen über den *Ammoniaksodaprocefs*.

F. Fischer (3) untersuchte die beim *Sodaprocefs* aus dem Ofen entweichenden Gase und fand darin durchschnittlich 14 bis 16 Proc. Kohlendioxyd, 6 bis 10 Proc. Sauerstoff, 77 bis 79 Proc. Stickstoff, dagegen merkwürdigerweise kein Kohlenoxyd. Die mit dem Siemens'schen Pyrometer (4) beobachtete Temperatur der Schmelzmasse schwankte von 713 bis 932°.

A. Guyard theilt (5) einige Analysen der bei der Sodadarstellung bleibenden Rückstände mit.

F. Capitain berichtet (6) über Versuche zur Darstellung von *Wasserglas aus Infusorienerde*. Man verwendet zweckmäfsig die von Grüne und Hagemann (Unterlüfs) schon calcinirt in den Handel gebrachte Infusorienerde. Es wird dieselbe mit Lauge von 1·22 bis 1·24 spec. Gew. in einem Digestor bei etwa 3 atm Spannung 3 Stunden lang behandelt. Waren

(1) Dingl. pol. J. **221**, 93. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 77, 370. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1558. — (4) Jahresber. f. 1875, 49. — (5) Bull. soc. chim. [2] **25**, 102. — (6) Dingl. pol. J. **222**, 368.

dabei auf 1 Thl. Natronhydrat 2·8 Thl. Infusorienerde genommen, so klärt sich die fertige Lösung sehr rasch und der Absatz hat eine dunkel ziegelrothe Farbe. Concentrirtere Natronlösung erschweren die nachherige Klärung und erheischen, um dieses zu erreichen, einen nachträglichen Wasserzusatz. Für Bereitung von Kaliwasserglas nimmt man auf dieselbe Laugenmenge 10 bis 15° Infusorienerde mehr und läſst die Lauge 2 Stunden länger einwirken. Flint giebt bekanntlich mit Lauge ein stark alkalisches Glas, das durch Behandlung mit Infusorienerde ein bei weitem kieselsäurereicheres neutrales Silicat liefert. Capitain meint, diese Bereitung des Wasserglases auf nassem Wege könne mit Rücksicht auf den billigen Preis der Erde mit der Glasschmelze sehr wohl concurriren.

v. Baerle und Sponnagel (1) beschreiben ein Verfahren zum *Anstrich* von Holz, Mauerwerk und Metallen mit gefärbtem *Wasserglas*. An derselben Stelle (2) wird eine vermuthlich von der gleichen Firma in den Handel gebrachte weiſse *Schmierseife* besprochen, die in Folge ihres gewinnenden Aussehens viel gekauft wird, und besteht aus 1 Thl. Natronseife auf 30 Thl. Wasserglaslösung. Die Composition enthält nur 2·3 Proc. Fettsäure.

Die früher (3) erwähnte Abhandlung von E. Dollfus über die Gewinnung von *Natriumacetat* und reiner *Essigsäure* aus dem Holzessig ist auch anderweitig (4) im Druck erschienen.

C. Clapham macht (5) Mittheilung über den von Jones und Walsh construirten und von Lunge beschriebenen (6) *Sulfatofen*.

T. N. Whitelaw (7) erhält *Natronseife* durch Kochen von fettigen oder harzigen Substanzen mit einer Lösung von Kochsalz und Ammoniakwasser, wodurch das Ammoniak in Salmiak übergeht, während $^{9}/_{10}$ des angewandten Natrons als Seife abgeschieden wird. Das von der gebildeten Seife noch einge-

(1) Dingl. pol. J. **219**, 373. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 374. — (3) Jahresber. f. 1875, 1058. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 265, 360, 428. — (5) Chem. News **32**, 182. — (6) Jahresber. f. 1875, 1065. — (7) Am. Chemist **7**, 50.

schlossene Ammoniak kann ihr durch Waschen mit Salzwasser entzogen werden. Mit freien Fettsäuren oder Harzsäuren gelingt der Procefs leicht in offenen Gefäfsen, wohingegen Neutralfette die Anwendung von geschlossenen Gefäfsen und Temperaturerhöhung auf 150° erheischen; man erzielt so zunächst Ammoniakseife und zersetzt diese dann in offenen Gefäfsen durch Kochen mit Chlornatrium. Verfasser glaubt, dafs der Ammoniakverlust 5 Proc. nicht übersteige und daher dieser Procefs gegenüber dem gewöhnlichen Verfahren Vortheile biete.

Nach einer Mittheilung von A. W. Hofmann (1) wird in der Schering'schen Fabrik zu Berlin zur Herstellung von *Lithiumcarbonat* der Lepidolith mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die erkaltete Masse mit Wasser erschöpft und dann die Lösung mit Kalkmilch nur wenig übersättigt. Die Masse wird dann filtrirt und mit Kaliumcarbonat gefällt. Das erhaltene Product wird, um es voluminöser zu gewinnen, in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniumcarbonat gefällt. Das kohlens. Lithium findet namentlich in England und Amerika Verwendung bei Behandlung von Blasensteinen und soll sich auch gegen Gicht als Lösungsmittel für das in den Gelenken abgesetzte harns. Calcium wirksam erweisen.

M. Seidel erörterte (2) die technischen Methoden zur Darstellung und Verwendung von *Ammoniak* und *Ammoniaksalzen*.

P. Hanrez beschreibt (3) unter Beifügung einer Zeichnung einen von C. Solvay construirten *Destillationsapparat*. Es besteht derselbe im Wesentlichen aus einem direct geheizten, horizontal liegenden langen Cylinder, der im Innern eine Reihe von Abtheilungen besitzt, die so mit einander verbunden sind, dafs beispielsweise der in der ersten Abtheilung entwickelte Dampf die Flüssigkeit der zweiten Abtheilung durchstreichen mufs; der Dampf dieser zweiten durchzieht dann die in der

(1) Dingl. pol. J. 219, 188; Bericht über die Wiener Ausstellung 1873. — (2) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 192 bis 199; Monit. scientif. [3] 6, 398. — (3) Dingl. pol. J. 222, 88.

dritten Abtheilung u. s. w., während die Flüssigkeit selbst auf dem Boden des Gefäſses in entgegengesetzter Richtung sich bewegt. Der Apparat findet mit bestem Erfolge hauptsächlich Anwendung zur Destillation von Ammoniakwässern.

C. Schmidt veröffentlichte (1) einige Analysen des von Stockholm und Petersburg aus in den Handel gebrachten *Fahluner Eisenrothes*. Es ist dasselbe ein Nebenproduct des Fahluner Kupferberg- und Hüttenwerkes; in Folge seines Gehaltes an basisch-schwefelsauren Salzen von Kupfer, Blei und Zink wirkt es, als Anstrichfarbe benutzt, hemmend auf die Entwickelung des Schwamms, zerstört aber zugleich in Folge seines Gehalts an Sulfaten die damit gestrichenen Eisentheile, wie Blechdächer u. s. w. Schmidt empfiehlt daher als für diese Fälle zweckmäſsiger den baltischen Glühocker, ein Product der Ockerablagerung der Torfmoore, die wesentlich kohlens. Kalk und eine unbedeutende Menge schwefels. Verbindungen beigemischt enthalten.

G. C. Wittstein findet (2) in einem grauweiſsen Schlamm, herrührend von der Einwirkung salzsäurehaltiger Essigsäure auf Kupferasche, *Kupferchlorür*. Er macht darauf aufmerksam, daſs die Essigsäure des Handels, aus essigs. Kalk und Salzsäure bereitet, letztere enthalten müsse.

Die neue Seifensieder-Zeitung theilt (3) einige Recepte zur Herstellung weiſser *Schmierseifen* mit, die unter dem Namen „Silberseife“, „Schälseife“, auch „glatte Elaïnseife“ bekannt sind. Unter Anderem wird naiverweise Zusatz von Kartoffelmehl mit Natronwasserglas empfohlen.

Käuflicher *Zinkvitriol* (4) läſst sich leicht von einem etwaigen Eisen- oder Mangangehalte befreien, wenn in die concentrirte siedende wässerige Lösung zuerst etwas geschlämmtes Zinkweiſs und alsdann Zinkpermanganatlösung bis zum Eintritt einer röthlichen Färbung eingetragen werden. — Zum *Vernickeln*

(1) Baltische Wochenschr. f. Landwirthschaft u. s. w. 1875, 224. — (2) Dingl. pol. J. 219, 466. — (3) Dingl. pol. J. 222, 501. — (4) Böhm. Ges. Ber. 1876.

polirter Eisen- und Stahlobjecte bringt man die vollkommen entfetteten Gegenstände in eine durch Nickelsulfat stark grün gefärbte, etwa 5 bis 10 procentische Auflösung von reinem Chlorzink.

Nach Stolba eignet sich *Borfluorkalium* sehr gut als *Flufsmittel* zu Löthungen und läfst sich *Lepidolith* ohne Anwendung von Schmelztiegeln aufschliefsen.

E. Meyer machte Mittheilungen (1) über die Fabrikation der *Cyanverbindungen*.

Explosive Körper, Zündmassen.

Die früher (2) bereits erwähnte Abhandlung von Champion, Pellet und Grenier über *elektrische Zünder* ist auch anderen Orts (3) im Druck erschienen.

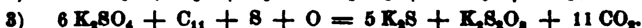
Debus besprach (4) die Theorie der Zersetzung des *Schiefspulvers* beim Feuern und giebt folgende den verschiedenen Zersetzungsgraden entsprechende Gleichung :



1) $24 KNO_3 + C_{35} + O = 12 K_2CO_3 + 9 CO + 14 CO_2 + 12 N_2$;



2) $16 KNO_3 + C_8 + S_8 = 8 K_2SO_4 + 8 CO_2 + 8 N_2$;



3) $6 K_2SO_4 + C_{11} + S + O = 5 K_2S + K_2S_2O_3 + 11 CO_2$.

Ph. Hefs veröffentlicht (5) in einer gröfsern Abhandlung „Beiträge zur Kenntnifs der neueren *Sprengmittel*“ die Ergebnisse der von Seiten des technischen und administrativen Militär-Comités zu Wien geführten Untersuchungen über Eigenschaften und Zusammensetzung einer grofsen Zahl im Handel vorkommender *Sprengmittel*.

Cahuc und Soulages (6) liefsen sich unter dem Namen „*Carboazotine*“ ein *Sprengmittel* von folgender Zusammensetzung patentiren :

(1) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth., 280 bis 286. — (2) Jahresber. f. 1875, 1078. — (3) Am. Chemist 6, 252. — (4) Rep. Br. Assoc. 1875 (2. Abth.), 40; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1875, 1600. — (5) Dingl. pol. J. 221, 548. — (6) Dingl. pol. J. 221, 94.

Salpetrigsaures Kali (Natron oder Kalk) . .	50 bis 64	Thl.
Schwefel	13 bis 16	„
Ausgenützte Gerberlohe	14 bis 16	„
Rufs, Lampenschwärze u. dgl.	9 bis 18	„
Eisenvitriol	4 bis 5	„

Unter dem Namen „*Heraklin*“ wird (1) ein *Sprengpulver* in französischen Kohlengruben versucht, welches nach einer Patentbeschreibung von Dickerhoff Pikrinsäure, Kali- und Natronsalpeter, Schwefel und Sägespähne enthalten soll; das Product brennt ziemlich langsam ab und soll daher die zu sprengenden Massen nur zerreifsen, aber nicht umherschleudern.

A. Schrötter veröffentlichte (2) eine Abhandlung über *Phosphor* und *Zündwaaren*.

H. Schwarz (3) theilt die Zusammensetzung zweier von Ihm analysirter *Zündholzmischungen* mit. Die erste wird erhalten durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. gepulvertem Schwefel, 4 Thl. Phosphor, Zerreibung des gebildeten Phosphorsulfürs mit 4 Thl. Dextrin und Mischung dieser Masse mit dem aus 45 Thl. Mennige und Salpetersäure hergestellten salpeters. Blei. Die gewonnene Mischung zeichnet sich, auf mit Harz imprägnirten Hölzern aufgetragen, durch vortreffliche und sichere Zündung aus. Eine zweite, bei kräftigem Strich ebenfalls sicher zündende Masse, die nicht feucht wird, enthielt chlors. Kali 35·4 Proc., kohlens. und schwefels. Kalk, Glaspulver und Gummi.

S. Kern giebt (4) eine Reihe von Vorschriften zur Herstellung von *Grün-*, *Roth- und Violettfeuer*, unter Berücksichtigung der je mit dem Zweck wechselnden Lebhaftigkeit der Verbrennung.

W. F. Exner (5) beschreibt einen einfachen Apparat, wie er zur „Verfertigung platter *Zündhölzer* in Schweden“ Anwendung findet.

(1) Dingl. pol. J. **220**, 94. — (2) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 1. Abth. 219 bis 246; Monit. scientif. [3] **6**, 461. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 348. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 35. — (5) Chem. News **34**, 139; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 314.

C. Beckerhinn (1) ermittelte nach der Regnault'schen Mischungsmethode die *specifische Wärme des Nitroglycerins* in einer Reihe von Versuchen zu 0·4248 und die *specifische Wärme der Kieselguhr* zu 0·2080. Auch die *latente Schmelzwärme des gefrorenen Nitroglycerins wurde bestimmt* und sind 33·54 Wärmeeinheiten dafür gefunden. Ueber die *Empfindlichkeit des Nitroglycerins gegen Stofs* findet Beckerhinn, gestützt auf Betrachtungen und Versuche, dafs dasselbe, entgegen der herrschenden Ansicht, im krystallisirten Zustande gegen Stofs weniger empfindlich ist, als im flüssigen. Es erforderte flüssiges Nitroglycerin zur Explosion den Schlag eines Hammers von 0·78 m Fallhöhe, während bei festem die Fallhöhe 2·13 m erreichen mufste.

Boutmy und Faucher beschreiben (2) eine Methode zu gefahrloser Herstellung des *Nitroglycerins*. Zu dem Zweck behandeln sie 30 grädiges Glycerin mit etwa dem 3-fachen Gewicht 66 grädiger Schwefelsäure, mischen dann gleiche Gewichtsmengen der letzteren und 48 grädige Salpetersäure und behandeln mit diesem Säuregemisch die vorher gebildete Glycerinschwefelsäure und zwar in solchen Mengenverhältnissen, dafs im Ganzen auf 100 Thl. Glycerin 280 Thl. Salpetersäure und 600 Thl. Schwefelsäure kommen. Es bedarf die alsbald eintretende Reaction zu ihrer Beendigung etwa 24 Stunden und steigt die Temperatur auf etwa 10 bis 15°, wohingegen nach dem älteren Verfahren, wo das freie Glycerin selbst mit dem Salpeterschwefelsäuregemisch behandelt wird, nicht selten die Temperatur derart steigt, dafs die Gefahr einer Explosion nahe rückt und eine vorzeitige Beendigung des Processes durch Zumischen von Wasser nothwendig wird. Es entzieht sich bei dem in obiger Weise modificirten Procefs das in dem Säuregemisch unlösliche Nitroglycerin der weitergehenden Einwirkung der Salpetersäure und schwimmt oben auf. Die Ausbeute an demselben beträgt 160 bis 195°.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **73**, 235 bis 237 und **72**, 759 bis 770. — (2) Compt. rend. **83**, 786.

Um bei der Bereitung des Nitroglycerins zum *Dynamit* die Explosionsgefahr zu mindern, läfst man nach Nobel (1) Glycerin (1 Thl.) zugleich mit dem gut abgekühlten Säuregemisch (1 Thl. Salpetersäure, 4 Thl. Schwefelsäure) in dünnem Strahl in einen oscillirenden, mit Blei ausgestatteten Kasten eintreten, aus dem das gebildete Nitroglycerin in ein mit Wasser gefülltes, tiefer stehenden Gefäfs abfliefst. Zur Herstellung des Dynamits mischt man nun das flüssige Nitroglycerin mit der sorgfältig geschlämmten, geglühten und wieder gepulverten Kieselguhr im Verhältnifs von 75 zu 25 Thl. derartig, dafs man sie etwa eine halbe Stunde lang mit den Händen durchknetet. Der fertige Dynamit wird schliefslich in Patronen von Pergamentpapier eingefüllt.

Ch. Girard (2) schlägt zur Vermeidung der Gefahr, welche mit dem Wiederaufthauen der *gefrorenen Dynamitpatronen* verbunden ist, vor, das Nitroglycerin, mit 10 Proc. Methylnitrat gemengt, der Kieselguhr zuzufügen. Dieses Gemisch soll selbst bei — 10° nicht frieren. Um aber das Ausfliefsen des Nitroglycerins, das Verdunsten des Methylnitrats und das Durchfeuchten der Patronenwandungen zu verhüten, sollen dieselben aus Metall hergestellt werden.

In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft (3) sind Mittheilungen gemacht worden über Einrichtung und Arbeitsweise in der A. Nobel'schen *Dynamit*fabrik zu Lauenburg. Man verwendet Glycerin von 1·26 spec. Gew. und Kieselguhr aus der Lüneburger Heide. Die gefährliche Operation des Nitrirens erfolgt durch Mengung der Flüssigkeiten in mit Blei ausgeschlagenen und mit Schüttelvorrichtung versehenen Bottichen, die man in kleinen, aus Holz erbauten und mit einem Erdwall umgebenen Nitrirhäuschen aufgestellt hat. Nach Beendigung des Processes überläfst man die Masse der Ruhe zur Scheidung von Säure und Glycerin; es scheiden sich, ohne

(1) Dingl. pol. J. **221**, 274; siehe auch Sobreiro, Dingl. pol. J. **220**, 382; Compt. rend. **82**, 850; Instit. 1876, 46. — (2) Bull. soc. chim. [2] **25**, 106. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1800.

dafs die Masse mit Wasser verdünnt worden wäre, Säure und Glycerin vollkommen. Die Mischung von Glycerin und Kieselguhr wird gleichfalls in gesonderten, von Erdwällen umgebenen Holzhäuschen, in denen je zwei Arbeiter thätig sind, ausgeführt. Bei dieser Operation ist namentlich darauf zu achten, dafs der Kieselguhr nicht überschüssiges Glycerin zugeführt wird. Auch die Verpackung wird in separirten Holzschuppen vorgenommen. Als Packmaterial endlich verwendet man wieder Kieselguhr, wozu für je 1 Kiste etwa 25 kg dienen. Es produciren daselbst 75 Arbeiter 1 Million kg Dynamit per Jahr. Dieselbe Gesellschaft arbeitet in Nablebusch bei Köln mit 60 Arbeitern, zu Zonkyl bei Prag mit 80 Arbeitern und bei Prefsburg mit 70 Arbeitern.

A. Nobel bespricht in einer ausführlichen Abhandlung (1) die neueren *Explosionsmittel*. Er erörtert zunächst das Historische des Gegenstandes und macht Mittheilungen über die Productionssteigerung von 14 unter seiner Ueberwachung stehenden Dynamitfabriken; es hat sich dieselbe von 1867 bis 1874 entwickelt von 11 Tonnen bis auf 3120 Tonnen per Jahr. Die bei der Fabrikation des Dynamits innegehaltenen Mengenverhältnisse sind folgende : 1·15 Thl. concentrirte Salpetersäure, 2·00 Thl. concentrirte Schwefelsäure, 0·45 Thl. Glycerin und 0·25 Thl. trockene Kieselguhr; diese Materialien liefern 1 Tonne Dynamit. Aehnlich zusammengesetzte Sprengmittel sind der Lithofracteur, das Ammoniakpulver, das Dualin, das Seranim und das Dynamit Nr. 2. Das Ammoniakpulver ist lediglich ein Gemenge von gewöhnlichem Pulver und Nitroglycerin, das Seranim ein Gemenge von Kaliumchlorat und Nitroglycerin; ersteres Salz erhöht den Preis und die Gefahr des Productes, ohne dasselbe zu verbessern. Das Dualin ist ein Gemenge von Sägespähnen, Kaliumnitrat und Nitroglycerin; das Product hat sich nicht eingeführt. Der Lithofracteur besteht nach Angaben der Fabrikanten aus 55 Thl. Nitroglycerin, 21 Thl. Kieselguhr, 6 Thl. Holzkohle, 15 Thl. Baryumnitrat mit Natriumdi-

(1) Monit. scientif. [3] 6, 248.

carbonat und 3 Thl. Schwefel mit Braunstein. Das Ammoniakpulver wird erzeugt aus 80 Thl. Ammoniumnitrat, 6 Thl. Holzkohle und 16 bis 20 Thl. Nitroglycerin. Es übertrifft an explosiver Kraft das Dynamit, ist aber in Folge des Ammoniumnitratgehaltes hygroskopisch. Das Dynamit „Nr. 2" endlich ist ein gewöhnliches Pulver, dessen Schwefel durch Nitroglycerin ersetzt ist. Nobel geht dann über zur Besprechung der relativen Explosionskraft einiger Explosivstoffe. So sind nach Ihm von Roux und Sarron folgende Verbrennungswärmen auf experimentellem Wege gefunden :

1784 cal für Nitroglycerin,
1123 cal für Schiefsbaumwolle,
840 cal für Kaliumpikrat.

Diese Werthe entsprechen den resp. Arbeitsleistungen von 778 bis 489 und 366 atm. Für gewöhnliches Pulver hat man 370, für Jagdpulver 267 atm gefunden. Auch die von Abel und Berthelot über den gleichen Gegenstand gewonnenen Zahlen werden mitgetheilt. Folgende ballistische Leistungsverhältnisse sind von Nobel ermittelt. Die ballistische Leistung des Nitroglycerins genommen zu 100 ist die :

	für gleiche Gewichte	für gleiche Volumina
der comprimirten Schiefsbaumwolle	71	45
des Dynamits (0·25 Kieselguhr u. 0·75 Nitroglycerin)	72	74
des Ammoniakpulvers	83	80
des gewöhnlichen Pulvers (gemischt mit 20 Procent Nitroglycerin)	50	—
des stark explosiven Pulvers von Curtis und Harvey	28	17·5
des Knallquecksilbers	30	—
des kräftigsten Lithofracteurs	50·5	53.

Des Weiteren werden in sehr eingehender Weise die bei der Explosion der verschiedenen Zündstoffe zur Erzielung einer Maximalleistung innezuhaltenden Bedingungen besprochen und endlich auch die relative Sicherheit, welche diese Producte bei dem Transport und der Handhabung bieten, sowie die innezuhaltenden Vorsichtsmafsregeln in ausführlichster Weise behandelt.

Noble und Abel veröffentlichen (1) die Resultate einer ausgedehnten Untersuchung über die *explosive Zersetzung des Pulvers*. Sie heben zunächst die in den Schätzungen über die Druckwirkungen der Pulvergase herrschenden Unsicherheiten hervor. So wird dieselbe von einem Comité der preufsischen Artillerie von 1100 bis 1300 atm, von dem amerikanischen Major Rodman auf 4900 bis 12000 atm, von Bunsen und Schischkoff auf 4374 atm geschätzt. Bei der Verbrennung von 1 g Pulver in einem geschlossenen Gefäfs erhalten sie im Mittel 0·43 Gas, entsprechend einem Volum von 280 cbcm bei 0° und 76 cm Druck; feste Producte resultirten 0·57 g. Diese letzteren waren flüssig unmittelbar nach der Explosion, erfüllten einen Raum von 0·6 bis 0·65 cbcm und contrahirten sich auf beinahe die Hälfte beim Erkalten. Ist der Explosionsraum ganz von Pulver erfüllt, so resultirt ein Druck von 6400 atm und gestattet die Gröfse des Raumes den Explosionsgasen die Dichte „δ“ anzunehmen, so ist der Druck P auf Grund zahlreicher Versuche durch folgende Formeln auszudrücken:

$$P = 6400 \text{ atm} \times \frac{\delta}{1-0{\cdot}6\,\delta}.$$

Die theoretisch berechnete Verbrennungstemperatur führt Noble und Abel zu 2231°, entsprechend der von Ihnen beobachteten partiellen Schmelzung eines Platindrahtes (2200°) im Explosionsraume. Den absoluten Wärmeeffect des Pulvers fanden Sie zu 702 cal, die in Folge der Ausdehnung des Gases noch zurückgehen auf 695 cal. (Morin und Berthelot halten diese Werthe für zu niedrig, Andere fanden sie zu 729 bis 890 cal.) Zahlreiche Analysen der festen und gasförmigen Explosionsproducte von verschiedenen Pulversorten gaben folgende Durchschnittswerthe:

(1) Compt. rend. **82**, 487; Dingl. pol. J. **221**, 48.

				Mittel					Mittel
CO_3K_2	24	bis	38	31·5	CO_2	25·0	bis	27·5	26·5
SO_4K_2	27	„	14	9	CO	2·6	„	5·7	4
$S_2O_3K_2$	2	„	20	9	H_2S	0·6	„	1·8	1
K_2S	0	„	10·5	4	H	0·03	„	0·1	0·06
$CNKS$	0	„	0·3	0·1	CH_4	0	„	0·16	0·06
NO_3K	0	„	0·3	0·1	N	10·7	„	12·0	11·0.
$3CO_2, 2(NH_4)_2O$	0	„	1·9	0·1	O	0	„	0·22	
S	0	„	5·3	3·0					

Zur Ermittelung des Gasdrucks im Hohlraum des Geschützes bedienen sich die Experimentatoren eines Compressionsapparates und um das Bewegungsgesetz des Geschosses kennen zu lernen eines von Noble construirten Chronoskops. Mit diesen Hülfsmitteln finden Sie, dafs bei rasch abbrennendem Pulver das Geschofs die erste Strecke von 0·305 m in 0·0025 Secunden, bei langsam verbrennendem in 0·0051 Secunden zurücklegt. Dieselben berechnen schliefslich auf Grund dieser Daten die durch die Pulverexplosion in Geschützen von verschiedenem Kaliber geleistete Arbeit und finden, dafs in einem Geschützrohr von einer Länge, welche den Gasen eine unbegrenzte Ausdehnung gestattete, der theoretische Maximaleffect von 1 g Pulver 332128 km erreichen würde.

F. A. Abel (1) zeigt in einer Abhandlung über *Schiefsbaumwolle*, dafs die von Champion und Pellet über die Zusammensetzung der comprimirten Schiefsbaumwolle gewonnenen Resultate (2) fehlerhaft sind, insofern versäumt worden ist, die beigemengten nitrosen Producte von fetten und harzigen Verunreinigungen durch Waschen mit Alkohol und Aether zu entfernen. Abel bestätigt für die im Laboratorium sorgfältigst hergestellte Schiefsbaumwolle die von W. Crum (3), Peligot (4) und Anderen schon ermittelte Zusammensetzung, wonach dieselbe als Trinitrocellulose aufzufassen ist, während die käufliche Schiefsbaumwolle nur ein Gemenge von etwa 85 Proc.

(1) Compt. rend. 83, 1011. — (2) Jahresber. f. 1875, 1076. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 18, 1181. — (4) Handwörterb. der Chemie 1854, 6, 724.

Trinitrocellulose mit noch etwa 4 bis 5 Proc. unangegriffener Cellulose und 10 Proc. von Dinitrocellulose darstellt.

Thonwaren, Glas.

C. Bischof findet (1) in dem sogen. *Dinaskrystall* einer Bonner Portlandcementfabrik durch Analyse des bei 100° getrockneten Materials :

Kieselsäure	87·48
Thonerde	4·66
Eisenoxyd	2·62
Kalkerde	1·08
Glühverlust (Wasser) .	3·96
	99·80.

Wenn nun hiernach diefs Material pyrometrisch auch keine sehr hohe Stellung einnimmt, so ist doch als Vorzug desselben geltend zu machen die Unveränderlichkeit seines Volumens selbst bis zur Hellrothglühhitze hin, denn es reifst, schwindet und wächst nicht bis zu dieser Grenze. Es wird diefs Material als gelblichgraues Pulver in den Handel gebracht, besteht der gröfseren Masse nach aus scharfkantigen Quarzsplittern von 0·5 bis 2 cbmm Gröfse, vermengt mit etwa 25 Proc. gröberen Theilen. Mit Wasser angemacht erhält man einen gut formbaren Teig, der allmählich getrocknet, schliefslich auf 170° erwärmt nur um 4·5 bis 5 (linear) schwindet. Die fein gepulverte Masse zur Platinschmelzhitze gebracht schmilzt zu einem schaumigen Glase zusammen.

Derselbe (2) theilt die Resultate einer Untersuchung über die zwischen *Schmelzbarkeit und chemischer Zusammensetzung der Feldspathe* bestehenden Beziehungen mit und kommt zu dem Schlufs, dafs dieselben gesetzmäfsiger Art sind, insofern

(1) Dingl. pol. J. **221**, 345; siehe auch H. Seger, daselbst **222**, 503. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 265.

aus der chemischen Zusammensetzung eine die Schmelzbarkeit charakterisirende Zahl abzuleiten ist. Nach dieser sogen. Schmelzbarkeitzahl theilt Bischof die Feldspathe in leichtflüssigere, resp. mehr saure und strengflüssigere, weniger saure; aus der Zusammensetzung der ersteren berechnet sich die relativ höhere, aus der der letzteren die relativ niederere Schmelzbarkeitszahl.

W. Kalmann (1) analysirte einige Proben direct aus China bezogener *Porcellanerden* und Glasurmassen. Es hatten dieselben an der Lagerstätte bereits einen Schlämmprocefs durchgemacht und waren zu ziegelartigen Stücken geformt. Die Analysen ergaben :

	1. Qualität	2. Qualität	3. Qualität
Kieselsäure (löslich)	0·504	52·208	51·210
Kieselsäure (unlöslich)	50·133		
Thonerde . . .	32·737	31·997	33·150
Eisenoxyd . . .	0·955	0·712	0·709
Eisenoxydul . . .	1·690	1·911	1·936
Manganoxydul . .	0·827	0·540	0·843
Kalk	0·501	0·464	0·456
Magnesia . . .	0·268	0·278	0·284
Kali	2·520	1·560	1·408
Natron	Spur	0·970	0·992
Glühverlust . . .	10·011	9·499	9·500
	100·000	100·000	100·483.

Die verwendeten Thone derivirten hiernach von einem reinen kalireichen Gestein. Die Glasurmassen enthielten :

	1. Qualität	2. Qualität
Kieselsäure	78·09	74·19
Thonerde	13·17	18·77
Eisenoxyd	0·99	1·26
Manganoxydul	Spur	1·03
Kalk	0·74	1·50
Magnesia	0·23	Spur
Kali	2·60	3·01
Natron	2·82	2·84
Glühverlust	2·60	2·66
	100·74	100·26.

(1) Dingl. pol. J. 220, 445.

A. Heintz veröffentlicht (1) einen Auszug eines von St. Julien verfaſsten Werkes über Geschichte und *Fabrikation des chinesischen Porcellans*. Betreffs der Einzelnheiten muſs auf die Abhandlung verwiesen werden. Im Allgemeinen geht aus derselben hervor, daſs die mechanischen Apparate der Chinesen zwar weit unvollkommener als die unsrigen, auch wichtige Methoden, wie das Guſsverfahren, ihnen unbekannt sind; trotzdem lösen sie technische Schwierigkeiten der Formerei mit erstaunlicher Fertigkeit. Die Körpermasse ist leichter schmelzbar als die des harten europäischen Feldspathporcellans, sie erreicht nie den geringen Kieselsäure- und hohen Thonerdegehalt von Meiſsner- und Sèvresporcellanen, auch ist die kalkreiche Glasur nicht so strengflüssig wie die unsrige. Den Verglühbrand wenden die Chinesen nicht an. Ihre Porcellan- und Schmelzfarben erscheinen als das Resultat eines ungewöhnlichen Experimentirfleiſses. Die Farben sind arm an metallischen Rohstoffen.

Henry Wurtz bringt (2), veranlaſst durch die Philadelphiaausstellung, eine längere Abhandlung über die Herstellung und Zusammensetzung der *japanesischen Porcellane* und deren Rohmaterialien zur Veröffentlichung.

Knapp erörtert in einer längeren kritischen Abhandlung (3) die bisher über Constitution und Erhärtungszustände der *Cemente* geltend gemachten Ansichten und kommt zu dem Resultat, daſs in Folge einer bisher unmethodischen Forschung auf diesem Gebiete Entscheidendes über diese Frage noch nicht erzielt sei. Es beschränken sich die gemachten Erfahrungen für die Kieselsäurecemente bezüglich ihres steinartigen Erhärtens auf die folgenden Forderungen und Thatsachen. Die Cemente müssen mittelst Brennen vollkommen durch Säure aufschlieſsbar geworden sein. Sie nehmen Wasser in chemischer Verbindung auf und geben Alkalien, geringe Mengen Kalk und

(1) Dingl. pol. J. 221, 156. — (2) Am. Chemist 7, 218. — (3) Hofmann, Entwickelung d. chem. Industrie 566; Dingl. pol. J. 221, 147, 286.

noch weniger Kieselerde an Wasser ab. Die Erhärtung gypshaltiger Cemente und von Magnesia ist in chemischer Beziehung lediglich zurückzuführen auf die Bindung von Hydratwasser. — Derselbe hebt in einer zweiten Abhandlung zunächst hervor, daſs zur Auffindung der Erhärtungsursache des Cementes vor allem das Abhängigkeitsverhältniſs ermittelt werden müsse, in welchem der chemische und der mechanische Theil des Processes zu einander stehen. In dieser Absicht discutirt Derselbe die von F. Schott (1) über den Erhärtungsproceſs der verschiedenen Cemente gewonnenen Thatsachen. Es zeigen dieselben, wie Portlandcement unter der Einwirkung einer Lösung von Ammoniumcarbonat seine chemische Zusammensetzung zwar wesentlich ändert, aber nichts von seiner Erhärtungsfähigkeit einbüſst; ferner lehren diese Versuche, wie ein Gemenge von reinem Quarz, Thonerde, Eisenoxyd und Calciumcarbonat, bei Beginn der Weiſsgluth gebrannt, dann zerrieben und mit Wasser angemacht vortrefflich erhärtete. Das gleiche Verhalten zeigte ein solches statt Thonerde nur Eisenoxyd enthaltendes Gemenge. Diese Ergebnisse indiciren nach Knapp eine weitgehende Unabhängigkeit der hydraulischen Eigenschaften eines Cementes von dessen chemischer Zusammensetzung. Alle Gemenge aus obigen Stoffen werden hydraulisch, wenn sie bis zum Sintern erhitzt werden und nach dem Glühen nicht zerfallen; allen ist gemein die langsame chemische Bindung von Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung, und gerade hierin findet Knapp die Erklärungsursache für die hydraulische Erhärtung. Weiter ergeben diese Versuche den wesentlichen Einfluſs des Korns der Cemente auf den Erhärtungsproceſs. Bester Cement, von seinem staubförmigen Theil getrennt, erhärtet nicht, selbst nach monatlanger Einwirkung von Wasser, bindet aber sogleich ab, wenn er vorher fein gerieben ist. Das grobe Korn bietet dem Wasser eine zu geringe Angriffsfläche. Auch Gemenge von

(1) Jahresber. f. 1871, 1042, 1048.

Gyps und Kalk in sehr wechselnden Verhältnissen geben, bis zur Sinterung erhitzt und gepulvert, hydraulische Cemente; sie binden Wasser ohne wesentliche Wärmeentwickelung und erhärten nach wenigen Stunden auch ohne Mittheilung von Kohlensäure. Doch ist hier, wo die lösende Wirkung des Wassers noch hinzutritt, die Beschaffenheit des Korns von noch gröſserem Einfluſs als bei gewöhnlichen Cementen. Ausschlieſslich grobkörnige Pulver erhärten kaum, wogegen durchaus mehlfeine Proben anfangs zwar erhärten, zuletzt jedoch, wenn sie ganz vom Wasser durchzogen sind, unter fortschreitender Hydratbildung wieder aufweichen; aber auch diese mehlfeinen Proben blieben hart, wenn ihre Erstarrung in festgeschlossenen Räumen sich vollzog. Die Erhärtung von Gypscementen ist nach Knapp durch folgende Umstände bestimmt: Es muſs überhaupt Wasser gebunden werden, doch langsam und ohne wesentliche Wärmeentwickelung; sodann ist von Einfluſs die Menge des beim Anmachen verwendeten, sowie auch die des nachträglich gebundenen Wassers. Die letztere wird zum Theil wieder bestimmt durch die Einwirkungsdauer des Wassers, zum Theil durch das Korn der Masse. Endlich sind Raumerfüllung und Volumgewicht sowie der Widerstand, welchen der im Erhärtungsprocesse sich ausdehnende Cement findet, von bestimmendem Einfluſs. Alle die hier hervorgehobenen Momente sind auch für andere hydraulische Producte und namentlich für den Portlandcement gültig. Selbst das Verhalten des gewöhnlichen Kalkes fällt unter diese Gesichtspunkte; fein zerriebener gebrannter Kalk, in ein siebartig durchlöchertes Eisenrohr eingestampft, verwandelt sich, unter Wasser gebracht, zu einem Stab von der Festigkeit der Schreibkreide. Ungelöschter gebrannter Kalk, mit Sand vermengt, nimmt Wasser auf ohne sich zu blähen und bleibt körnig; in beiden Fällen erfolgt die Hydratisirung langsam und daher ohne Dampfbildung. Im ersten Falle wegen beschränkten Wasserzutritts, im zweiten Falle wegen rascher Uebertragung der entwickelten Wärme auf die umgebenden Sandkörner. In ähnlicher Weise erklären sich die hydraulischen Eigenschaften des Scott'schen, aus gebranntem Kalk und einer

Gypslösung bestehenden Mörtels. Es umhüllt der Gyps die einzelnen Kalkpartikel und hemmt so den Wasserzutritt zum Kalk. Die Bindung des Wassers erfolgt langsam und der gebrannte Kalk wird hydraulisch, er erhärtet relativ schnell zu einer zusammenhängenden Masse, auch ohne Mitwirkung der atmosphärischen Kohlensäure.

P. Ebell theilt (1) Beobachtungen über die *Krystallisation von Metalloxyden aus dem Glase* mit. Er findet, daſs Glas bei voller Weiſsglühhitze in groſsen Mengen Metalloxyde zu lösen vermag, um sie bei langsam geleiteter Erkaltung in mikrokrystallinischem Zustande wieder auszuscheiden. Die in Frage kommenden Oxyde sind hauptsächlich *Zinnoxyd*, *Chromoxyd*, *Braunstein* (wird aufgelöst zum Theil als Manganoxydoxydul) und *Thonerde*.

C. Siegwart bespricht (2) die Wirkungsweisen der verschiedenen Fluorapparate bei dem *Aetzen des Glases*. Er verweist zunächst bezüglich des Mechanischen der Glasätzerei auf die von M. Hock gemachten Mittheilungen (3). Die schönsten Decorationen sollen auf Glas zu erzielen sein durch mit Essigsäure schwach angesäuertes Fluorammonium. Sollen die Flächen nicht ganz matt, sondern eisartig glänzend werden, so überdeckt man die Glasscheibe mit sehr feinem Schrot und übergieſst sie dann mit stark verdünnter Fluſssäure. Den geätzten Photographieen ähnliche Resultate erzielt man, wenn man irgend ein negatives Bild auf einer mittelst chromsaurem Kali empfindlich gemachten Gummischicht exponirt und nachher das Bild mittelst Mennige einstaubt. Das so erhaltene rothe Negativ wird auf bekannte Art fixirt und eingebrannt, hernach das entstandene leichter lösliche Bleiglas mit starker Salpetersäure behandelt, wodurch eine weiſs mattirte Zeichnung entsteht und das Bild in der Durchsicht positiv erscheint.

F. Platenka erörtert in einer Abhandlung (4) über *Glas-*

(1) Dingl. pol. J. **220**, 64, 155, 288. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 479. — (3) Jahresber. f. 1875, 1094. — (4) Dingl. pol. J. **223**, 322.

schmelzen die Ursachen, welche den Schmelzprocefs erschweren und zugleich die rasche Zerstörung der Häfen herbeiführen. Er führt aus, dafs um eine möglichst rasche Schmelzung zu bewirken, die Glasmasse den Feuergasen eine möglichst grofse Fläche darbieten müsse, dafs ferner die Zerstörung der Hafenmasse theilweise zurückzuführen sei auf die bisher übliche Kühlung des Hafens resp. der Wanne von unten; der damit beabsichtigte Zweck, auf der Innenseite des Bodens unter dem flüssigen Glasinhalt eine sehr zähflüssige, den Hafen schützende Glasur zu erhalten, würde doch nicht erreicht und sei die Wanne resp. der Hafen bei den grofsen Temperaturunterschieden der inneren und äufseren Bodenfläche sehr zum Reifsen disponirt. Auch sei es weniger das fertig geschmolzene Glas, als vielmehr ein im Beginn der Schmelzung entstehendes, sehr leichtflüssiges, alkalireiches Glas, welches die Hafenmasse zerstöre. Diesen Mifsständen sucht Derselbe nun vorzubeugen durch einen von Ihm construirten *Etagenwannenofen*, dessen Betrieb ein continuirlicher ist.

R. Kayser (1) empfiehlt zur Darstellung des *Hämatinons*: 60 Thl. reinen Quarzsand, 10 Thl. Kupferoxyd, 3 Thl. Eisenoxyduloxyd, 10 Thl. calcinirten Borax und 10 Thl. calcinirte Soda bei hoher Temperatur zusammenzuschmelzen, wodurch Reduction des Kupferoxyds sich vollzieht, dann die Temperatur bis zur Dunkelrothgluth zu ermäfsigen und einige Zeit darin zu erhalten; es resultirt ein hochrother, mit einer dünnen Schicht von Kupferoxydglas überzogener Glasflufs. Die seiner Zeit von Pettenkofer gegebene Vorschrift, einem Bleiglas Kupferoxyd mit Eisenoxyduloxyd als Reductionsmittel zuzusetzen, hat gleichzeitig eine partielle Reduction des Bleioxyds zur Folge, wodurch die Glasmasse eine bräunliche bis selbst schwärzliche Färbung erhält.

Eugen Peligot (2) stellte historische Untersuchungen an über das *Krystallglas* der Alten.

(1) Instit. 1876, 279. — (2) Compt. rend. **82**, 1129.

R. Tatlock (1) untersuchte verschiedene zur *Emaillirung von eisernen Kochgefäfsen* benutzte Massen und fand darin nicht unerhebliche Mengen von arseniger Säure (0·4 bis 1 Proc.), sowie beträchtliche Quantitäten Bleioxyd (18 bis 25 Proc.). Er macht darauf aufmerksam, dafs diese Massen äufserst leicht, selbst von sehr schwachen Säuren angegriffen werden. Ein solcher Topf verlor unter der Einwirkung einer einprocentigen Citronensäurelösung seine glänzende Oberfläche vollkommen und liefs beträchtliche Mengen Blei in Lösung gehen.

Kletzinsky (2) macht Mittheilung über die chemische Zusammensetzung von *Schlackenwolle* und findet, dafs sie der allgemeinen Amphibolformel $RSiO_3$ entspricht.

Schlackenwolle enthält nach Wolpert (3) in der Regel Schwefelcalcium, welches bei Anwesenheit von Feuchtigkeit Schwefelwasserstoff entwickelt. Wolpert warnt daher vor Verwendung solcher Wolle zur Ausfüllung von Fufsböden und Bauzwecken überhaupt.

Agriculturchemie, Dünger, Desinfection.

Th. Schloesing veröffentlicht (4) eine gröfsere Untersuchung über den Austausch von *Ammoniak* zwischen der Atmosphäre und den *Vegetationserden*. Zunächst stellt Er fest, dafs ammoniakhaltige Luft, über feuchte Erde von mittlerer Feuchtigkeit hinweg geleitet, an diese Ammoniak abtritt. Weiter beobachtet Er, dafs vollkommen trockene Erde, während mehrerer Wochen der Einwirkung der freien Luft ausgesetzt, etwa absorbirtes Ammoniak keinenfalls zu nitrificiren vermag, wohingegen feuchte Erde das Ammoniak sowohl absorbirt, als auch nitrificirt. Zwei Erdproben, eine kalkige und eine nichtkalkige, in den Monaten August und September der Atmosphäre

(1) Chem. News 34, 130. — (2) Dingl. pol. J. 219, 90. — (3) Dingl. pol. J. 221, 284. — (4) Compt. rend. 82, 1105.

ausgesetzt, doch gegen Regen geschützt, absorbirten in stetiger Steigung, bis zum Schlufs des Versuches, Ammoniak, und zwar die erstere vom 30. Juli bis zum 17. September 50 mg per kg, die zweite vom 1. August bis zum 20. September 83 mg per kg. Feuchte Erdproben, bedeckt und unbedeckt der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt und durch Begiefsen mit reinem Wasser feucht erhalten, enthielten die eine in unbedecktem Zustande nach 14 Tagen 4·950 mg Stickstoff, zum gröfsten Theil als Salpetersäure; bedeckt 2·36 mg Stickstoff, ebenfalls vorherrschend in der Form von Salpetersäure. Die andere Erdprobe enthielt nach 20 Tagen bedeckt 5·918 mg, unbedeckt 1·821 mg Stickstoff. Jede dieser Proben besafs eine Oberfläche von 1 qm, so dafs eine ha solchen Landes in einem Jahre 63, resp. 53 kg Ammoniak absorbiren würde. Es zeigen diese Versuche in aller Strenge, dafs Vegetationserde unter allen Umständen der Atmosphäre Ammoniak entzieht, nicht aber solches an sie abtritt.

Th. Schloesing (1) unterzog die Angaben Dehérain's (2) über die chemische Bindung des atmosphärischen *Stickstoffs* durch *Vegetationserde* resp. durch organische Substanzen einer Prüfung und fand, dafs unter keiner der von Dehérain angegebenen Bedingungen eine derartige Bildung zu ermöglichen war.

Boussingault theilt (3) die Resultate mit, zu denen Er durch eine Untersuchung über den Einflufs der *Vegetationserde auf die Nitrification des Stickstoffs* der organischen, im Dünger enthaltenen Substanzen gelangt ist. Er mischt gewaschenen und geglühten Sand, gewaschene und getrocknete Kreide und endlich eine thon- und etwas kalkhaltige Vegetationserde mit einem bestimmten Gewicht organischer Materien, deren Stickstoffgehalt bestimmt wurde und setzt diese drei Mischungen in offenen Flaschen, entsprechend angefeuchtet, der Einwirkung von Licht und Luft während voller 5 Jahre aus. Die zahlreich

(1) Compt. rend. 82, 1202. — (2) Jahresber. f. 1875, 1101. — (3) Compt. rend. 82, 477; Ann. chim. phys. [5] 8, 5.

ausgeführten Analysen dieser Mischungen zeigten nun, dafs der Sand sowohl wie der Kalk nur Spuren von Salpetersäure und Ammoniak enthielten, während die Vegetationserde durchschnittlich die Hälfte des ursprünglich organischen Stickstoffs, d. h. von 11 Proc. N 5·6 Proc. N in Salpetersäure umgewandelt hatte; doch wechselt diefs Verhältnifs des nitrificirten Stickstoffs zu dem wirklich vorhandenen mit der Natur der mit der Erde vermischten organischen Substanz.

W. Knop veröffentlicht (1) einige Bemerkungen zu einer Abhandlung von Pillitz (2) über *Bodenabsorption.*

E. Durrwell (3) findet in der Arbeit Salomanoff's (4) über die *Absorptionskraft des Bodens* eine Bestätigung Seiner früheren Arbeiten (1871) über denselben Gegenstand.

A. Leplay (5) untersuchte die Aufnahmefähigkeit des Bodens einer Wiese für die düngenden Bestandtheile des *Berieselungswassers.*

E. Fremy und P. Dehérain (6) machen weitere Mittheilungen über ihre Untersuchungen betreffend die *Cultur der Zuckerrüben.* Sie haben zunächst festgestellt, dafs 1) Salzlösungen durchaus verschieden auf die Rübe einwirken, je nachdem die Wurzeln entweder unmittelbar in die Lösung eintauchen, oder, statt dessen, in einem porösen, von der Salzlösung erfüllten Boden sich entwickeln können. Nur unter letzterer Bedingung entsteht eine Hauptwurzel. 2) Liefern verschiedene Rübensorten in demselben Boden und behandelt mit demselben Dünger doch Wurzeln von sehr verschiedenem Zuckergehalt. 3) Ein Uebermafs von stickstoffhaltigem Dünger beeinträchtigt den Zuckergehalt aller Rübensorten, doch bewahren sich die vorzüglicheren Sorten auch unter diesen Bedingungen einen so hohen Zuckergehalt, dafs ihre Cultur immer noch vortheilhaft ist. 4) Die Cultur verbesserter Rübensorten unter Anwendung

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1876, 171. — (2) Jahresber. f. 1875, 1097. — (3) Bull. soc. chim. [2] **25**, 202. — (4) Daselbst 1875. — (5) Compt. rend. **82**, 1242. — (6) Compt. rend. **82**, 943.

eines Uebermaſses von stickstoffhaltigem Dünger hebt die Zuckerausbeute per Hektare, bei Rüben dagegen mit rosarothem Blätterschwamm erhöht sich nur die Rübenmasse, während ihr Zuckergehalt in solchem Grade sinkt, daſs es verlustbringend ist, diese Rübensorte mit groſsen Massen stickstoffhaltigen Düngers zu cultiviren. 5) Aus Obigem folgt, daſs um bei einer gegebenen Fläche ein Maximum Zucker zu produciren, es vor allem der richtigen Wahl des Rübensamens bedarf.

B. Corenwinder kommt (1) durch Seine Beobachtungen über den *Zuckergehalt der Rüben* während ihrer zweiten Vegetationsperiode zu folgenden Schlüssen. Im Frühjahr zum Zweck der Samengewinnung eingepflanzte Rüben verlieren einen Theil ihres Zuckers; er dient zur Ernährung der neu entstehenden Blätter. Der Rest des Zuckers bleibt in der Wurzel bis zu beginnender Ausbildung des Samens. Diese erschöpft dann bis zur Reife hin den ganzen Zuckervorrath, während Phosphorsäure und Alkalien während dieses Stadiums in der Rübe sich anhäufen. Derselbe glaubt, den aus der Rübe verschwundenen Zucker in veränderter Form als Stärkemehl im Samen suchen zu müssen, woselbst er, gegen weitere Veränderungen geschützt, bestimmt für den Proceſs der Keimung, aufgehäuft ist. Er fand ferner in den jungen Blättern der Rübe den von der Wurzel aufgenommenen krystallisirbaren Zucker umgewandelt in reducirend wirkenden und rechtsdrehenden, und beobachtete das Schwinden desselben mit dem zunehmenden Wachsen der Blätter.

O. Kohlrausch und Strohmer haben gefunden (2), daſs die Düngung der *Rüben* mit salpeters. Kalium eine Steigerung des Zuckergehaltes derselben nicht im Gefolge hat und zwischen diesem und einer steigenden Kalisalpeterdüngung überhaupt keine bestimmten Beziehungen sich erkennen lassen.

H. Jaulie (3) kommt in einer Untersuchung über den *Ein-*

(1) Compt. rend. 92, 168. — (2) Dingl. pol. J. 240, 191. — (3) Compt. rend. 92, 290.

flufs der verschiedenen Bestandtheile des *Düngers auf Entwickelung und Zuckergehalt* der Rübe zu folgenden Schlüssen. 1) Jemehr Phosphorsäure im Dünger, umsomehr geht davon in die Rüben über; sie beeinflufst den Zuckergehalt derselben in der günstigsten Weise und darf, wenn eine gute Ernte erzielt werden soll, 35 bis 40 kg in 1 ha nicht unterschreiten. 2) Auch Kali geht reichlich in die Rüben über, wenn der Dünger sehr reich daran ist; es vermehrt dagegen nicht den Zuckergehalt, macht die Rüben salzhaltiger und verschlechtert deren Qualität. Eine gute Ernte erheischt im Minimum 60 und 80 kg der Hektare. 3) Natron kann als salpeters. Salz zum grofsen Theil das Kali ersetzen; es erhöht das Gewicht der Rübe, ohne deren Qualität zu beeinträchtigen. Die Rüben werden dadurch sogar salzärmer. 4) Assimilirbarer Stickstoff begünstigt bis zu 70 kg per 1 ha gleichfalls Gewicht und Beschaffenheit der Rübe; in gröfserer Menge schadet er. 5) Der Stickstoff in Form von Salpetersäure ist dem im Ammoniak vorzuziehen und dieser wieder dem Stickstoff der organischen Substanzen der Rüben. Aus alledem folgt, dafs der Dünger, welcher der Rübe am meisten zusagt und qualitativ wie quantitativ den besten Erfolg sichert, folgende Zusammensetzung besitzen mufs:

Salpetersäure		65 kg
Phosphorsäure	{assimilirbare 50 / unlöslich 15} . .	65 kg
Salpetersaures Kalium		80 kg
Salpetersaures Natrium		90 kg
Schwefelsaures u. phosphorsaures Calcium		148 kg
		448 kg.

Für kalireichen Boden empfiehlt sich ein Dünger, in welchem das Kali durch Natron ersetzt ist. Von diesem Dünger sind per 1 ha guten Landes, wenn kein Stalldünger angewandt ist, 1000 kg erforderlich. Stalldünger in Quantitäten von 50000 bis 60000 kg per 1 ha anzuwenden ist nicht rathsam. Man vermindert diefs Quantum zweckmäfsiger auf 30000 kg, unter Hinzufügung einer passenden Menge chemischen Düngers; die Qualität der Rübe soll, wenn wie hier nicht zu viel Kali zugeführt wird, eine bessere werden. Ein guter Boden erheischt dann

500 kg, ein magerer 1000 kg des kalifreien, chemischen Düngers. Endlich sollen dem Stalldünger nie Kalisalze, seien es Nitrate, Sulfate oder Chlorüre, zugefügt werden, da er diese Substanzen ohnehin in genügender Menge enthält.

E. Bechi (1) beobachtete, dafs durch Anwendung eines an Ammoniaksalzen und stickstoffhaltigen organischen Substanzen reichen Düngers das Auftreten der *Kartoffelkrankheit* befördert wird. In einem andern Kapitel beschreibt Derselbe die eigenthümliche Bereitungsweise des *toskanischen Landweins.*

J. Coleman bespricht (2) die verschiedenen Verfahrungsarten zur Behandlung der *Abflufswässer gröfserer Städte.* Er empfiehlt auf Grund einer Reihe von Ihm angestellter Versuche die Desinfection solcher Wässer mit dem in grofsen Mengen zu beziehenden kohligen Destillationsrückstand der Mineralölfabriken Schottlands. Diese Massen enthalten etwa 10 Proc. Kohle in sehr vertheiltem Zustande mit einigen 70 Proc. Kieselsäure und Thonerde und 7 bis 8 Proc. Eisenoxyd. Das Pulver dieser Masse zu gleichen Theilen mit den Excrementen gemischt desinficirt diese dauernd und zu völliger Desinfection von Urin genügt schon der vierte Theil desselben an Kohlenpulver. Coleman glaubt, durch Einführung dieses Pulvers in die Abflufswässer Glasgow's dieselben durch einfache Filtration hinlänglich frei von allen Verunreinigungen erhalten zu können.

A. Millot untersuchte (3) das Verhalten verschiedener bei der *Superphosphatfabrikation* verwandter *Kalkphosphate,* insbesondere mit Rücksicht auf die Regeneration von unlöslichem zwei- und dreibasischem Kalkphosphat, wie man diefs beim Trocknen solcher Phosphate beobachtet, die entweder mit ungenügenden Schwefelsäuremengen aufgeschlossen, oder aber gröfsere Mengen von Eisenoxydul, Eisenoxyd oder Thonerde enthielten. Wendet man zum Aufschliefsen von gefälltem Kalkphosphat genügend Schwefelsäure an, um das dreibasische Phosphat voll-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1438. — (2) Chem. News **34**, 125. — (3) Compt. rend. **82**, 522.

ständig in einbasisches überführen zu können, so wird nie eine Rückbildung von unlöslichem Phosphat beobachtet, wohl aber entsteht, wenn die Schwefelsäuremenge ungenügend war, beim Trocknen unlösliches zweibasisches Phosphat. Spanische Apatite, mit Schwefelsäuremengen behandelt, die genügen, um das einbasische Phosphat zu bilden und zugleich auch das anwesende Calciumcarbonat und -fluorid zu zersetzen, treten beim Eintrocknen die freie Phosphorsäure an das etwa noch unangegriffene Phosphat ab, um dieses nicht wie beim gefällten Rohproduct in zweibasisches, sondern in lösliches einbasisches umzuwandeln. Es bildet sich hier nie zweibasisches Phosphat, auch nicht bei etwa zur Zersetzung ungenügenden Schwefelsäuremengen. Koprolithe, wenn mit zur Zersetzung genügenden Mengen Schwefelsäure aufgeschlossen, bilden, wenn ihr Gehalt an Eisenphosphat hinlänglich grofs, nach Verlauf von etwa 2 Jahren sämmtliche Phosphorsäure in Form von unlöslichen Phosphaten wieder zurück. Es solle hier nur das Eisenoxyd, nie die Thonerde die Rückbildung bewirken. Günstiger verhalten sich die *Phosphorite von Quercy*; sie enthalten zwar ebenfalls Eisenoxyd und Thonerde, so dafs bei der Trocknung unlösliche Thonerdephosphate entstehen, doch ist die Menge der unlöslichen Phosphorsäure geringer, als bei den Koprolithen. Auch die geringwerthigen *Phosphorite von Lot* bilden in Folge ihres hohen Gehaltes an löslicher Thonerde beträchtliche Mengen unlöslicher Phosphate zurück.

B. Tollens (1) findet ein *Düngemittel* der Fleischextractfabriken Fray-Bentos bestehend aus 2 Thl. gedämpften Knochenmehls und 1 Thl. Fleischmehl, und empfiehlt dasselbe als preiswürdig.

H. Schwarz erörtert in einer längeren Abhandlung (2) ein Verfahren zur *Verarbeitung* der festen und flüssigen *Fäcalien* auf Ammoniaksalze, resp. Dünger und gelangt auf Grund von

(1) Journal für Landwirthschaft 1875, 120; Dingl. pol. J. 219, 93. — (2) Dingl. pol. J. 220, 161.

Versuchen, die in gröfserem Mafsstabe von Ihm angestellt worden, zu folgenden Vorschlägen. Die in Tonnen gesammelten Fäcalien werden in gröfsere Bassins entleert und 1 bis 2 Tage lang zur Vollendung der Harnstoffgährung sich selbst überlassen; alsdann unterwirft man sie in eisernen, mit Rührwerk versehenen Kesseln, gemischt mit 3 Proc. Kalk in Form von Kalkmilch, durch unmittelbar einströmenden Dampf einer partiellen Destillation, so dafs über 10 Proc. der Masse abdestilliren. Das hauptsächlich aus Ammoniak bestehende Destillat tritt in aufwärts gehende Kühlschlangen ein, die dem verdichteten Wasser durch direct nach dem Kessel hin zurückführenden engen Röhren den Rückflufs gestatten, während das unverdichtete Ammoniak von Schwefelsäure oder Superphosphat absorbirt werden kann. Der in den Kochkesseln gebildete geruchlose und sehr leicht zu filtrirende Niederschlag wird durch Filterpressen von der gleichfalls geruchlosen Flüssigkeit geschieden, die man wegfliefsen läfst, während der feste Rückstand als Kalkdünger dient. Es enthält derselbe 1·21 Proc. Stickstoff, 3·75 Proc. Phosphorsäureanhydrid und 0·52 Proc. Kaliumoxyd. Im destillirten Ammoniak sind 72 Proc. des totalen Stickstoffgehaltes der Fäcalien, 16 Proc. desselben in dem erwähnten Kalkdünger und 12 Proc. gehen verloren. Die in den Fäcalien enthaltene Phosphorsäure dagegen wird vollständig gewonnen, während die geringe Menge Kali in die Abflufswässer übergeht. Schwarz hebt noch als Vorzug Seines Verfahrens hervor, dafs es gestattet, die abgelieferten Excremente innerhalb 48 Stunden in fertige Marktwaare umzuwandeln.

Petermann (1) machte Mittheilung über den Durchschnittswerth des *Strafsenschmutzes als Dünger*.

B. Grantham veröffentlichte (2) als Vorsitzender des Belfaster Comité's für Behandlung und Verwendung der *Abflufswässer* die Resultate, welche man mit Abflufswässern auf Breton's Farm bei Romford im Jahre 1874 bis 1875 gewonnen hat.

(1) Instit. 1876, 55. — (2) Rep. Br. Assoc. 1875, 65.

A. Müller (1) hat die zur Berieselung in Gennevilliers dienende *Pariser Spüljauche*, sowie das Wasser eines auf dem dortigen Terrain liegenden Brunnens untersucht. Der letztere, unzweifelhaft von dem auf das Berieselungsfeld abfliefsenden Wasser abhängig, enthielt ein ungemein ammoniak- und auch phosphorreiches Wasser. Die Spüljauche selbst war relativ arm an düngenden Bestandtheilen.

F. Cohn (2) giebt in der Fortsetzung Seiner (3) Untersuchungen über die Widerstandsfähigkeit der *Bacterien* zunächst einen historischen Bericht der bisher über diesen Gegenstand gewonnenen Resultate und gelangt in Folge Seiner eigenen umfassenden Versuche zu dem Resultat, dafs sich in gekochten Flüssigkeiten weder Bacterium Termo, noch ein anderer niederer Organismus entwickelt, mit Ausnahme der Bacillen. Ueberall, wo in gekochten organischen Stoffen sich Organismen entwickeln, sind bis jetzt nur Sporen erzeugende Bacillen gefunden worden; es vertragen die Sporen derselben, so lange sie nicht gequollen sind, eine Temperatur von 100°, ohne ihre Keimfähigkeit zu verlieren. Cohn erkennt in den Bacillen die Erreger der in Erbsenbüchsen zuweilen auftretenden Buttersäuregährung. Gerade im luftfreien Raum ist die Fermentwirkung eine besonders energische, während Wachsthum und Sporenbildung den ungehinderten Zutritt der Luft erheischen.

Corfield berichtet (4) über die Ergebnisse einer Untersuchung betreffend die *Desinfection* der Abzugswässer Glasgow's *durch Berieselung*. Man fand den Stickstoffgehalt in diesen Wässern durch eine Reihe von Jahren (1871 bis 1876) nahezu constant, d. h. in 100000 Thl. der Flüssigkeit durchschnittlich 5·5 Thl. Stickstoff, von denen 30·34 Proc. in den Ernteproducten, die übrigen als salpeters. Salze in den vom berieselten Lande abfliefsenden Wässern nachgewiesen werden konnten. Trotz dieser relativ günstigen Ergebnisse wird man zur Desin-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1014. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 587. — (3) Daselbst **219**, 279; **220**, 191. — (4) Chem. News **34**, 186.

fection der Wässer von Glasgow durch Berieselung nicht schreiten können, weil die erforderlichen Bodenflächen nicht zur Verfügung stehen; doch glaubt man durch ein gemischtes System von Berieselung und Filtration zum Ziele zu kommen.

Kletzinsky (1) macht Mittheilung über die Zusammensetzung mehrerer *Desinfectionsmittel.* So besteht eine von Valmagini in den Handel gebrachte Lösung aus einem Gemenge von Chlorkalk- und Bittersalzlösung, die von dem ausgeschiedenen Gyps getrennt wurde. Ein schwedisches Desinfectionsmittel von Amyko fand Er aus 75 Proc. Wasser, 18 Proc. Borsäure, 2 Proc. Ammoniak und 5 Proc. Gewürznelkenextract bestehend. Er selbst schlägt vor, ein Gemenge von basisch-schwefels. Eisenoxyd, Magnesitmehl und Phenol anzuwenden.

Schröter (2) findet, dafs *übermangans. Kalium* selbst in grofsen Mengen das Fleisch nicht gegen Fäulnifs schützt. Er meint, dafs diefs Salz zur Ausspülung von Wunden wohl Verwendung finden könne, zur Desinfection von Abortstoffen aber unbrauchbar sei. Trockenes Chlorgas soll keine Wirkung auf die niederen Organismen haben; das Chlorräuchern von Kleidungsstücken, Waarenballen u. s. w. sei deshalb nutzlos (?). Energische Desinfectionswirkung beobachtete Er bei wässerigen Lösungen von Phenol; eine Lösung von 1 Thl. Phenol in 2000 Thl. Wasser tödtet augenblicklich Infusorien und Bacterien; 2 mg verhindern die Gährung von 100 cbcm Zuckerlösung. Obige Lösung vermochte Fleisch 5 Wochen lang gegen Fäulnifs zu schützen. Schröter hält demnach Phenol für den geeignetsten Stoff um gröfsere, leicht zersetzbare Massen gegen Fäulnifs und die Entwickelung von Infectionsorganismen zu schützen. — Da nach den Beobachtungen von Cohn (siehe S. 1127) Fäulnifsbacterien schon bei 58° getödtet werden, so wird auf die eventuelle Anwendung heifser Dämpfe und kochenden Wassers verwiesen. Er erwähnt ferner das Thymol, welches von Husemann (3) wiederholt zum Wundverbande empfohlen wird.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 182. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 375. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1875, 887.

Betreffs der Salicylsäure wird auf die von Neubauer (1) gemachte Mittheilung verwiesen, welche die gährungshemmende Wirkung der Salicylsäure bestätigt.

F. Fischer bespricht (2) in Seiner „Verwerthung der städtischen und Industrieabfallstoffe“ die zur Erzielung einer wirksamen *Desinfection* zu befolgenden Maſsregeln. Er empfiehlt für Krankenzimmer kräftige Ventilation, peinlichste Reinlichkeit und Auswaschung der Utensilien mit Wasser, welches des Geruchs halber reines Phenol enthält. Zur Desinfection von Leichenkammern u. s. w. sind nach der Räumung derselben für 1 cbcm Raum 20 bis 30 g Schwefel zu verbrennen; nach 24 Stunden ist dann zu lüften, der Fuſsboden mit Phenolwasser zu scheuern und Decken und Wände mit carbolhaltiger Kalkmilch zu tünchen. Wäsche soll nach dem Gebrauch sofort mit Phenolwasser desinficirt werden. Decken und Kleidungsstücke sollen mit phenolhaltigem Petroleumbenzin besprengt und in einer geschlossenen Kiste auf eine Temperatur von 100° gebracht werden; Federbetten sind eben so zu behandeln. Unreine Höfe, Schlachtereien sollen täglich mit Carbolwasser besprengt werden. Zur Desinfection von Abortsgruben wird der Inhalt mit 2 bis 4 kg eines aus 10 Thl. roher Carbolsäure, 90 Thl. pulverisirten Eisenvitriols und Torfgrus bestehenden Pulvers gemengt. Von demselben Pulver sollen täglich à Person 15 g in die Grube einzuführen sein. Schlieſslich hebt Derselbe hervor, daſs ein vernünftiges System der Städtereinigung durch keine Desinfection zu umgehen sei, weil eine Desinfection des verunreinigten Untergrundes nicht möglich ist.

Wanklyn findet (3) in einem unter dem Namen „Universal-*Desinfectionspulver*“ verkauften Product 70 Proc. Chlornatrium und Chlorcalcium zusammen, 6 Proc. wasserfreies Zinksulfat und 15 Proc. Feuchtigkeit.

H. Endemann veröffentlichte (4) eine längere Abhand-

(1) Jahresber. f. 1875, 895. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 550. — (3) Chem. News **33**, 149. — (4) Am. Chemist **6**, 442.

lung über *Desinfection*. Er bespricht darin die bisherigen Untersuchungsmethoden über die desinficirende Kraft der üblichen Desinfectionsmittel und macht Vorschläge zu exacterer Ermittelung des Desinfectionswerthes derselben.

Ph. Zöller (1) beobachtet, dafs kleine dem Boden beigemischte *Xanthogenat*mengen die Pilzbildung verhinderten. *Fleisch*stücke von 250 bis 300 g Gewicht widerstanden in der *Schwefelkohlenstoff*atmosphäre unter einer Glasglocke bei 15 bis 20° 32 Tage lang der Fäulnifs; das Fleisch hatte seine Elasticität und sein frisches Ansehen im Innern wenigstens sich vollständig gewahrt. Auch Tauben, Hühner, Brode, Zwetschen, selbst Harn wurden durch Schwefelkohlenstoff vor Fäulnifs geschützt. Zöller erhofft von dem Verfahren für Conservirung und Transport von Nahrungsstoffen grofse Erfolge. In Verfolg der desinficirenden Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs findet Derselbe, dafs der Dampf von 5 Tropfen dieser Flüssigkeit schon genügt, um den Liter Luftraum, resp. die ihn erfüllenden Substanzen hinlänglich zu desinficiren. Erdbeeren, Himbeeren und Spargel, die in gewöhnlich verschlossenen Gefäfsen schon nach 3 Tagen faulen und zerfliefsen, bewahren in einer solchen Schwefelkohlenstoffatmosphäre vollständig ihr frisches Ansehen. Zu denselben Resultaten führten Versuche mit Radieschen, jungen Bohnen, Gurken, Kirschen, Johannisbeeren, Pfirsiche, Citronen u. s. w.; sie hielten sich, abgesehen von einer geringen Abblassung der Farbe, wochenlang unverändert und erwiesen sich im Geschmack nach kurzer Auslüftung dem frischen Gemüse u. s. w. völlig gleich. Derartig behandeltes Fleisch verliert den Schwefelkohlenstoffgeruch nur beim Kochen oder Braten und gewinnt, in Folge des Auftretens von flüchtigen Fettsäuren, den eigenthümlichen Wildpretgeschmack. Die Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffs als Conservirungsmittel führt Er auf die Coagulirung der Eiweifskörper zurück, dadurch wird eine grofse Menge vor-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 191; **222**, 190; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 707, 1080.

handener Zellen getödtet, deren Rückhaltungsvermögen für Wasser vermindert und tritt ein grofser Theil des Wassers der conservirten Substanzen aus; sie sind daher an der Luft zur raschen Austrocknung geneigt.

Mc Donald Graham äufsert sich (1) über die Wirkungen des *Thonerdesulfates* auf Abflufswässer und betont im Gegensatz zu der häufig auftretenden Behauptung, mit diesem Salz sei nur mechanische, nicht chemische Verunreinigung aus den Abflufswässern zu entfernen, dafs das Thonerdesulfat unzweifelhaft Phosphorsäure, Eiweifsstoffe sowohl wie auch die von seifehaltigen Waschwässern herrührenden fetten Säuren niederschläge. Er erwähnt schliefslich die Möglichkeit einer theilweisen Gewinnung dieser Säuren und deren Verarbeitung auf Kerzen und Seifen.

H. Schiff bestätigt in einer Mittheilung (2) über die *conservirende Wirkung* des *Schwefelkohlenstoffs* die Untersuchungen Zöller's. Es haben sich in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre getödtete Seidenwürmer über ein halbes Jahr vollkommen unverändert erhalten. Eine Eidechse ist volle 7 Jahre lang in einer mit Schwefelkohlenstoffdampf erfüllten Glasflasche gegen Verwesung geschützt worden. Noch andere ähnliche Beobachtungen hat Derselbe mitgetheilt.

Thomas W. Keates empfiehlt (3) die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in passend construirten Lampen, wenn es sich darum handelt, in bequemer Form schweflige Säure für *Desinfections*zwecke zu entwickeln.

Animalische Nahrungsmittel und Abfälle.

Leyder und Pyro (4) ermittelten Wasser-, Asche- und Fettgehalt des *Fleisches* von gemästeten Ochsen und mageren

(1) Chem. News 34, 197. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 828. — (3) Chem. News 34, 245. — (4) Pharm. J. Trans. 1876, 6, 850.

Kühen. Sie fanden den Gehalt des Fleisches an festen Bestandtheilen von einem gemästeten Ochsen um 30 bis 40 Proc. höher als von einer mageren Kuh. Die Untersuchung erstreckt sich auf das Fleisch verschiedener Thiere von verschiedenen Stellen des Körpers und enthält eine Reihe analytischer Angaben.

Robert Galloway (1) glaubt, dafs durch den Procefs des Salzens dem *Fleische* das für die Ernährung wesentliche phosphors. Kalium vollständig entzogen werde, daher der einseitige Genufs solchen Fleisches zu *Skorbut* führe. Er schlägt nun vor, um diesem Uebel zu steuern, mit solchem Fleisch in geringen Dosen phosphors. Kalium zu geniefsen. Der Genufs von Kalkmilch, der mit Erfolg gegen dieses Uebel angewandt wird, ist von diesem Gesichtspunkte aus nach Ihm gerechtfertigt, insofern die Kalkmilch stets geringe Mengen von phosphors. Kalium enthält (?).

A. Ungerer macht (2) Vorschläge zur *Conservirung von Fleisch*, ohne dessen Nahrungswerth zu beeinträchtigen. Zu dem Zweck soll gehacktes Fleisch wenig über 100° getrocknet, in ein leichtes Pulver verwandelt und zu Tafeln geprefst werden.

H. A. Mott beschreibt (3) das von Ihm zur Herstellung einer *künstlichen Butter* befolgte Verfahren, wodurch nach Aussage Sachverständiger, wie auch nach den mitgetheilten Analysen ein der natürlichen Butter sehr nahestehendes Product erzielt werden soll. Das dazu dienende Fett wird zunächst in Stücke zerschnitten und zur Befreiung von anhängendem Blut mit kaltem Wasser gewaschen, alsdann folgt eine noch weitere Zerkleinerung des Fettes in einer sogenannten Fleischhackmaschine. Die möglichst zerkleinerte Masse wird dann in einem Wasserbade bei 116° F. geschmolzen und hierauf das den Fettbehälter umgebende Wasserbad durch einströmenden Dampf auf 122 bis 124° F. erhitzt, während das Fett selbst beständig umgerührt wird. Die einzelnen Zellenmembranen scheiden sich

(1) Am. Chemist 7, 58. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 382. — (3) Am. Chemist 7, 283.

dabei ab und sammeln sich, wenn die Masse der Ruhe überlassen ist, auf dem Boden; ein Procefs, der unter Umständen durch Zusatz von etwas Kochsalz beschleunigt werden mufs. Das abgezogene klare Oel wird nach der Erstarrung in noch weichem Zustande, in Tücher gepackt, einer allmählich gesteigerten Pressung ausgesetzt und zwar so lange überhaupt bei der Temperatur des Arbeitsraumes Oel abfliefst. Die in der Presse bleibende feste Stearinmasse kommt als solche in den Handel; das abgeflossene Oel läfst man in einem kälteren Raum bis auf 70° F. abkühlen. Man trägt dann das Fett in diesem Zustande zu 50 kg mit $7^1/_2$ bis 10 kg saurer Milch, 90 bis 110 g Orleansextract und 15 bis 24 g Dicarbonat in ein Butterfafs ein, mengt 10 bis 15 Minuten die Masse bis zu vollständiger Mischung und läfst, wenn diese erfolgt, den Inhalt des Apparates über zerkleinertes Eis hinfliefsen, wobei das Oel so lange in Bewegung erhalten wird, bis es erstarrt ist. Nachdem die Masse 2 bis 3 Stunden mit dem Eise in Berührung gewesen, wird sie von dem Eis getrennt und in Quantitäten von etwa 15 kg abermals mit saurer Milch (10 bis $12^1/_2$ kg) 15 Minuten lang einer abermaligen Behandlung in einem Butterfafs unterworfen. Es resultirt so ein nach Geschmack und Geruch der natürlichen Butter täuschend ähnliches Product.

A. Duprée (1) bestätigte die früheren Angaben von Angell und Hehner (2) über den *Gehalt* der *Butter* an unlöslichen *Fettsäuren*.

H. Vohl (3) hat die *Eierconserven* von B. von Effner untersucht. Die drei von diesem Producte in den Handel gebrachten Formen sind Conserven des ganzen Eis, des Eidotters und des Eiweifses. Sie stellen ein hellgelbes, resp. weifses Pulver dar und sollen die beiden ersteren, mit kaltem Wasser angerührt, Emulsionen mit allen Eigenschaften des frischen Eies resp. Eidotters bilden. Diese Conserven sollen sich aufserdem

(1) Pharm. J. Trans. [3] 7, 181. — (2) Jahresber. f. 1874, 1050. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 22.

vortheilhaft von anderen ähnlichen, im Handel gleichfalls vorkommenden Producten unterscheiden, insofern sie frei von Zusätzen wie Chlornatrium und Rohrzucker sind.

E. Tisserand hat beobachtet (1), dafs *Milch*, jemehr sie einer Temperatur von 0⁰ sich nähert, um so rascher den Rahm aufsteigen läfst, dessen Abscheidung zugleich um so vollständiger ist, je niedriger die Temperatur der Milch, wodurch die Ausbeute an Butter steigt; auch sind bei Anwendung von niederer Temperatur die gewonnene Butter sowohl wie auch der Käse von wesentlich besserer Beschaffenheit. Tisserand glaubt, die niedere Temperatur hemme die Entwickelung fermentartiger Organismen und sei hierin die Ursache der besprochenen Erscheinungen zu suchen. Er empfiehlt schliefslich, in Anbetracht der grofsen Wichtigkeit einer so verbesserten Butter- und Käsebereitung für Milchwirthschaften, die Sammlung von Eisvorräthen.

Manetti und Muso (2) veröffentlichten Beobachtungen über zweckmäfsige Verwendungsweise der *Salicylsäure* in der Milchwirthschaft; Sie berichten auch über Bereitung und Zusammensetzung des in der Gegend von Lodi bereiteten *Parmesankäses*.

Vegetabilische Nahrungsmittel und Abfälle.

E. Reichardt (3) suchte den *Ernährungswerth* des von Zucker befreiten *Pflanzengewebes* von Rüben und Möhren zu ermitteln. Es zeigte sich, dafs frische Prefsmasse, mit einprocentiger Natronlauge oder einprocentiger Salzsäure behandelt im erstern Fall 34·5 Proc., im letztern 58·7 Proc., in Summa also 93·2 Proc. in Lösung übergehen liefs. Derselbe spricht die in Lösung übergegangenen Substanzen als *Arabinsäure* (4) und *Pararabin* (5)

(1) Compt. rend. **82**, 266. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1438; Pharm. J. Trans. [3] **7**, 175; Monit. scientif. [3] **6**, 755. — (3) Arch. Pharm. **9**, 105. — (4) Jahresber. f. 1854, 624; f. 1857, 495 und f. 1875, 826. — (5) Jahresber. f. 1875, 800.

an, die beide in sehr nahen Beziehungen zu den Kohlehydraten stehen und folglich als verdauliche, der Ernährung dienende Substanzen anzusehen sind.

L. Keller (1) untersuchte eine unter dem Namen „*Indian Bread*" vorkommende Substanz, die den Indianern Nordamerikas zuweilen als Nahrungsmittel dient. Man findet dieselbe in der Regel den Wurzeln von Nadelhölzern anhaftend als eine knollenförmige schwammartige Masse, vom Gewicht einer Unze bis zu mehreren Pfunden. Die Oberfläche ist runzlich und aschgrau, während das Innere nahezu weiſs und das Ansehen von Stärke besitzt. Auch in China und Japan wird dieſs Gebilde unter ähnlichen Verhältnissen gefunden und führt dort den Namen „Füh-ling", „Tucka-hoe". W. Mallet hält diesen Körper für einen auf den Wurzeln der Nadelholzbäume parasitisch wachsenden Schwamm, dessen Mycelium die Wurzelmassen durchzieht und deren Substanz zu seinem eigenen Körper umwandelt. Nach einer von Braun schon im Jahre 1871 ausgeführten Analyse enthielt dieselbe:

Feuchtigkeit	14·16
Glucose	0·98
Gummi	2·6
Pectose	17·84
Stickstoff in unlöslicher Verbindung	0·36
Holzfaser	64·45
Asche	0·16.

Die von Keller analysirte, aus China bezogene Substanz enthielt:

Glucose	0·87
Gummi	2·98
Eiweiſsartige Substanz	0·78
Pectose	77·27
Cellulose	3·76
Mineralsubstanzen, löslich in Wasser	0·08
„ unlöslich in Wasser	3·56
Wasser	10·70.

(1) Chem. News 34, 881 bis 884.

Unzweifelhaft hatte im Product der ersten Analyse der Umwandlungsproceſs der vom Schwammmycelium durchzogenen Holzfaser erst begonnen, während im Product der zweiten Analyse die Umwandlung der Holzfaser eine fast vollkommene geworden war. Die Untersuchung der Asche ergab einen Sandgehalt von über 50 Proc.; es ist derselbe wahrscheinlich durch den wachsenden Schwamm mechanisch in die Wurzelmasse eingeführt.

M. Adlung macht (1) eingehende Mittheilungen über die Fabrikation der *Reisstärke*. Aus der umfangreichen Abhandlung ist hervorzuheben, daſs die Fabrikation ein kalk- und magnesiafreies Wasser verlangt, eventuell die Abscheidung von Kalk und Magnesia durch Kalk und Soda (siehe oben S. 1093). Der Reis wird in Natronlauge von $1^1/_2$ bis 2^0 B. eingequellt, wodurch der Kleber gelöst und das Korn weich wird. — Nach dem Auswaschen der gewonnenen Masse wird diese nach dem englischen, von O. Jones ausgebildeten Verfahren gemahlen, der erhaltene Brei nach fünfstündigem Rühren und Aufpumpen in hoher stehende Bottiche mit Wasser verdünnt, zwanzig Minuten lang der Ruhe überlassen und die oben stehende Flüssigkeit abgehoben, wodurch Kleberstärke und Cellulose zurückbleiben. Die so gewonnene Stärkemilch tritt durch ein Cylindersieb in ein Zinkblechbassin und scheidet dort die Stärke nach zweitägigem Stehen ab. Die feste Masse befreit man von dem noch anhaftenden Kleber mechanisch durch die Centrifuge, nachdem man sie zuvor mit sodahaltigem Wasser angerührt; es sammelt sich dabei der Kleber an der Innenseite der Masse an. — Das deutsch-englische (Hoffmann'sche) Verfahren ist dem obigen sehr ähnlich; es unterscheidet sich von demselben besonders dadurch, daſs man dem gemahlenen Brei eine ihm gleiche Menge Natronlauge von 1^0 B. zusetzt und durch Gährung mittelst zersetzten Klebers aus der oben erwähnten unreinen Kleberstärke eine Secundawaare gewinnt (Luftstärke). Um die Stärke völlig rein und weiſs zu erhalten wird sie nach der Behandlung mit der Cen-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 58 und 548.

trifuge mit Wasser aufgequellt, die Masse mit Salzsäure nahezu neutralisirt und mit Ultramarinblau versetzt einer Filtration auf Leinwandtüchern unterworfen. Die hart gewordene Stärke wird sodann getrocknet (Strahlenstärke). — Das amerikanische Verfahren ist von den beiden besprochenen Modificationen hauptsächlich durch Anwendung geschickter Apparate verschieden.

Mignon und Rouart (1) haben auf der Colonie Guadeloupe zur Zerkleinerung des *Zuckerrohrs* mit grofsem Erfolg den Défibreur der Gebrüder Labrousse eingeführt. Der Saft wird dann der zerkleinerten Masse entzogen mit Hülfe einer hydraulischen Presse. Es sind auf diese Weise aus dem vollkommen zerkleinerten Zuckerrohr 77 Proc. sehr zuckerreichen Saftes gewonnen worden. Aus Prefsrückständen nach dem älteren Verfahren gut arbeitender Fabriken konnten nach obiger Methode noch 25 Proc. Saft gewonnen werden.

Erk hat beobachtet (2), wie eine verlangsamte *Saftcirculation* durch die Schnitzelschichtchen *in den Diffusionsapparaten* gehoben wurde durch Zusatz von 1·5 bis 2 l 40procentiger Salzsäure zu 2500 k Diffuseurfüllung. Eine nachweisbare Inversion fand nicht statt.

Feltz zeigt (3) in einer umfassenderen Arbeit (gekrönte Preisschrift) über die *Melasse* bildenden Stoffe, dafs alle im Syrup löslichen Substanzen auf das Kochen sowohl wie auf das Auskrystallisiren nachtheilig einwirken. Am schädlichsten aber sind organische Substanzen. Ihre Beseitigung wird hauptsächlich erzielt durch den Procefs der Scheidung, die Behandlung mit Kohlensäure und die Filtration. Auch der Effect der Osmose, des Melassekalks sowohl wie auch der Melasse selbst, scheint, wenn auch die Mineralsalze vorherrschend durch sie entfernt werden, wesentlich auf die gleichzeitige Beseitigung der organischen Salze zurückzuführen zu sein.

Durin kommt in einer Abhandlung (4) über den Einflufs

(1) Compt. rend. **82**, 532. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 92. — (3) Dingl. pol. J. **222**, 191. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 521.

der Salze und der Glucose auf die *Krystallisation des Rohrzuckers* zu dem Schlufs, dafs nicht die Salze als solche, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Kaliumnitrat und Sulfat die Krystallisation verhinderten, sondern nur die sie begleitenden organischen Substanzen (siehe den vorhergehenden Artikel), die in einem gewissen Verhältnifs zu jenen stehen sollen, welches den üblichen Verhinderungscoëfficienten „4" für diese Salze, wie ihn die französische Verwaltung aufstellt, allerdings rechtfertigt. Zerfliefsliche Salze dagegen, wie Chlorcalcium, verhindern, wenn in gröfserer Menge vorhanden, ebenfalls die Krystallisation. Auch Glucose, in fast gleichen Mengen mit dem Rohrzucker vorhanden, soll fast ohne Einwirkung auf die Krystallisation sein, weshalb der für sie angenommene Coëfficient „2" weit übertrieben sei.

P. Lagrange (1) ermittelt die *Einwirkung* der *Mineralsalze* auf die Krystallisation des *Rohrzuckers* und findet durch in gröfserem Mafsstabe mit 10 verschiedenen Salzen angestellte Versuche, dafs die Chloride am wenigsten, Chlornatrium selbst gar keine Melasse bildet. Diesem schliefsen sich an Natrium-, Kaliumsulfat und -carbonat, während die Nitrate des Kaliums und Natriums die schädlichsten Einflüsse auf die Krystallisation des Zuckers ausüben. Die Wirkung der im Rohzucker vorkommenden Salzgemenge rechtfertigt die übliche Annahme des sogenannten Coëfficienten 5, d. h. der Thatsache, dafs eine Gewichtseinheit des Salzgemisches 5 Gewichtstheile Zucker an der Krystallisation verhindert.

O. Vibrans empfiehlt (2) die Anwendung der *Phosphorsäure* bei der Zuckerfabrikation überall da, wo ein gröfserer Gehalt von Nebenbestandtheilen des Zuckersaftes in den *Rübensäften* auftritt, also bei den später, im Februar erst zu verarbeitenden Rüben, wohingegen der Zusatz von Phosphorsäure zu den im September verarbeiteten von keinem Nutzen, sogar störend einwirken kann, insofern die Säfte beim Eindampfen stark schäu-

(1) Dingl. pol. J. **219**, 363. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 389, 570.

men. Die hierüber mitgetheilten Versuchsergebnisse liefsen es zweckmäfsig erscheinen, den Säurezusatz nur so weit zu steigern, dafs der Alkalinitätsgehalt im geschiedenen Rübensaft noch 0·03 bis 0·025 beträgt. Gesteigerter Phosphorsäurezusatz mindert die Alkalinität nur wenig und bewirkt eine nur geringe Mehrausscheidung von organischer Substanz im Scheidekalk und die Säfte beginnen namentlich im Vacuum stark zu schäumen und sehr schnell zu verdampfen. Stickstoff wird durch den Phosphorsäurezusatz zwar nicht, wohl aber eine grofse Menge anderer Stoffe abgeschieden, die sonst in den Säften gelöst bleiben und Melasse bilden würden. Auch in den Scheidepfannen soll man (1) nach den neuesten Erfahrungen mit Vortheil Phosphorsäure anwenden, denn der Saft gelangt reiner zur Filtration und man spart an Knochenkohle und Salzsäure; die Phosphorsäure soll sämmtlich wieder gewonnen werden.

Hahne findet (2) das *Dunkeln der Saturationssäfte* begründet in der Bearbeitung welker alter Rüben. Die Anwendung gröfserer Mengen Kalk, um solche Säfte heller zu machen, verwirft Er, weil damit für das Kochen im Vacuum und für die Krystallisation schädliche Wirkungen verbunden sein können. — Bodenbender bestätigt diese Ausführungen und führt das Dunkelwerden der Säfte bestimmter zurück auf die Anwesenheit von Invertzucker, der im Rübensaft basisches glucins. und apoglucins. Alkali bildet, was namentlich durch langes Kochen begünstigt wird. Insbesondere sollen Rüben von kiesigem Untergrund bei trockener Herbstwitterung zur Invertzuckerbildung disponirt sein; derselbe bewirkt schlechtes Einmieten und Welkwerden.

Von Lescale und Guedry (3) wird ein Apparat zum *Bleichen von Rohzucker* aus Zuckerrohr mittelst schwefliger Säure beschrieben; derselbe hat sich in der Praxis gut bewährt. Er besteht aus einem aufrechten Kasten, in dem mehrere horizon-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 570. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 95. — (3) Dingl. pol. J. **220**, 154.

tale durchbrochene Scheidewände angebracht sind und zugleich eine mit flügelartigen Schaufeln versehene Welle, die den Zweck hat, die oben in den Kasten einfliefsende Zuckerlösung durch ihre Schaufeln möglichst über die durchbrochenen Scheidewände zu verbreiten, damit die von unten aus aufsteigende schweflige Säure Gelegenheit findet, sich auf eine grofse Flüssigkeitsfläche zu verbreiten.

D. Klein empfiehlt (1) an Stelle des Kalkes bei der *Raffination des Zuckers* Calciumborat zu verwenden. Es soll dasselbe, wie Kalk, die Bildung von Glucose verhindern, nicht aber deren Zersetzung und Dunkelfärbung bewirken. Die Knochenkohle hält später die Salze eben so vollkommen wie Kalk zurück.

A. Muntz (2) untersuchte die syrupöse Masse, welche sich bei längerem Stehen von *Rohzucker* aus diesem absondert und fand, dafs sie nur sehr wenig krystallisirbaren Zucker enthielt, dagegen sehr viel nicht krystallisirbaren Zucker, welcher zwar Kupferlösung reducirte, aber nicht, wie man voraussetzen könnte, aus einem Gemenge von gleichen Theilen Glucose und Levulose bestand, denn er zeigte nicht das in diesem Falle zu erwartende Drehungsvermögen (— 26°) für die Polarisationsebene des Lichtes. Sein Drehungsvermögen schwankte im Gegentheil zwischen höheren und niederen Werthen bis zu 0 herab. Muntz glaubt hier auf das Vorhandensein einer anormalen, optisch-inactiven Glucose schliefsen zu müssen, weil eine Lösung derselben, mit Bierhefe in Gährung versetzt, in keinem Stadium eine Wirkung gegen polarisirtes Licht erkennen liefs. Ein zufällig inactives Gemisch von Glycose und Levulose hätte wegen des früheren Verschwindens der Glucose während der Gährung eine Linksdrehung zeigen müssen. Derselbe hält demgemäfs den in Rohzucker und Rohrzucker enthaltenen reducirend wirkenden Zucker für ein wechselndes Gemenge aus inactiver Glucose mit normaler Glucose und Levulose.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 399; Bull. soc. chim. [2] **26**, 127. — (2) Compt. rend. **82**, 210, 517.

G. Flourens veröffentlichte (1) in einer Tabelle die Resultate einer Untersuchung über den *Gehalt* bei 0 — 100° *gesättigter Zuckerlösungen*, unter gleichzeitiger Angabe der den Lösungen jedesmal entsprechenden Beaumé'schen Aräometer-, der Lussac'schen Densimeter-Grade und der Siedepunkte.

A. Girard zeigte (2), daſs bei der *Raffination* sogar schon unterhalb 70° ein Theil des *Zuckers* nach und nach allmählich in Glucose übergeht und zwar in neutralen Lösungen wie in sauren. Girard glaubt diese für das Rendement äuſserst schädliche Umwandlung würde durch die schon vorhandene Glucose selbst veranlaſst. Maumené macht dazu einige Bemerkungen.

Alf. Riche und Ch. Bardy (3) besprechen einige bei der *polarimetrischen Zuckerbestimmung* zu beachtende Fehlerquellen. Unter Anderem suchen Sie die Schluſsplatten der Polarisationsröhre durch passend eingelegte Gummiringe gegen einseitigen Schraubendruck zu schützen, die sonst doppelbrechend werden und das Resultat beeinträchtigen könnten.

M. Mercadante (4) untersuchte das in *Birnen und Pflaumen* mit ihren verschiedenen Entwickelungsperioden wechselnde Verhältniſs zwischen Aepfelsäure und *Zucker*. Er fand, daſs in diesen Früchten der Säuregehalt ein Maximum erreicht, wenn sie ausgewachsen; bis dahin scheiden sie bei Tage Sauerstoff und des Nachts Kohlendioxyd ab. In dem nun folgenden Stadium des Reifens sistirt die Sauerstoffabscheidung und tritt auch bei Tage Kohlendioxyd aus; es schwindet die Säure und wächst in dem Maſse der Zuckergehalt, den Mercadante sich entstehend denkt aus Aepfelsäure, und zwar durch Condensation von 6 Mol. derselben unter gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme und Abscheidung von Kohlendioxyd und Wasser. Derselbe verfolgte den Proceſs analytisch und fand die abgeschiedene Kohlensäuremenge entsprechend den verschwundenen Quantitäten an Aepfelsäure und den entstandenen Quantitäten Zucker. Die in den

(1) Compt. rend. **92**, 150. — (2) Dingl. pol. J. **242**, 399; Compt. rend. **92**, 196, 268. — (3) Compt. rend. **92**, 1438. — (4) Monit. scientif. [3] **6**, 201.

Früchten enthaltene Citronensäure soll bei diesem Procefs vollkommen unbetheiligt bleiben.

Anthon (1) empfiehlt zur Herstellung von *Zuckercouleur*, wie sie zum Färben von Liqueuren, Bieren u. s. w. dient, 100 k Stärkezucker mit 3·25 k krystallisirter Soda zusammen zu schmelzen und dem Zucker zuzusetzen. Zum Essigfärben ist das Product nicht zu verwenden.

F. Chamberlain bespricht (2) kurz die Verbesserungen, welche in den letzten Jahrzehnten im Raffinirungsprocefs des *Zuckers* gemacht sind.

Is. Pierre (3) ermittelte den *Zuckergehalt der Rübenblätter* und fand, dafs in den Blättern von 1 ha Landes 350 kg Zucker enthalten sind. Derselbe, durch Hefe in Gährung versetzt, geht zur Hälfte in Alkohol über.

F. R. Schwackhöfer (4) führte eine vergleichende *Untersuchung der Biere*, die in Wien getrunken werden, aus. Die gewonnenen Versuchsresultate sind in ausführlichen Tabellen mitgetheilt und erstrecken sich auf die beiden am häufigsten in Wien getrunkenen Biere, das Schwechater und Pilsener Lager- und eine Reihe auswärtiger Biere. Die Untersuchung bezieht sich auf Alkohol, Extract, stickstofflose Extractivstoffe, Proteïn, Asche, Acidität, Dichte, Farbe und viscosimetrische Beschaffenheit. Der Alkoholgehalt wurde ermittelt durch die Destillationsprobe, der Extractgehalt durch Abdampfen, und zwar eine Partie in einer Glas-, eine in einer Platinschale, wozu je 40 bis 50 mg dienten. Der Rückstand wurde verwandt zur Asche- resp. Stickstoffbestimmung. Zur Ermittelung des Trockengehaltes bediente sich Schwackhöfer eines eigenthümlich construirten Wasserbades. Es besteht dasselbe aus zwei concentrisch sich umschliefsenden kupfernen, horizontalliegenden Cylindern, deren Zwischenraum zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, während der innere Cylinder die Schalen mit den zu ver-

(1) Dingl. pol. J. **219**, 374. — (2) Rep. Br. Assoc. 1875, 39. — (3) Compt. rend. **83**, 1075. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 147.

dampfenden resp. zu trocknenden Substanzen aufnimmt. Dieser Cylinder steht in Verbindung mit der Bunsen'schen Wasserpumpe, andererseits führt durch einen mit Schrauben dicht zu befestigenden Deckel ein Luftzuleitungsrohr in das Innere, doch passirt diefs Rohr in mehreren Windungen den mit kochendem Wasser erfüllten Zwischenraum der beiden Cylinder und entnimmt die durch die Bunsen'sche Pumpe aspirirte Luft einem vorgeschobenen Trockenapparate, der seinerseits wieder, wenn die zu trocknende Substanz der Einwirkung der Atmosphäre nicht ausgesetzt werden soll, mit einem nach dem Döbereiner'schen Princip construirten Wasserstoffentwickler communicirt. Ein zwischen Trockencylinder und Zuleitungsrohr angebrachter Cylinder erlaubt, die Austrocknung in stark luftverdünntem Raum vorzunehmen. Der Zucker wurde in vom Alkohol befreiten Biere mit der Fehling'schen Kupferlösung bestimmt, ebenso auch das Dextrin, nachdem vorher circa 20 g Bier mit 3 cbcm verdünnter Schwefelsäure in einer geschlossenen Röhre auf 108° erhitzt worden waren. Die Differenz bei der Titrirung ergab sodann die aus dem Dextrin gebildete Zuckermenge, die mit 0·9 multiplicirt zum Dextringehalt selbst führte. Zur Bestimmung des Glycerins wurde das von Pasteur (1) angegebene Verfahren innegehalten. Es wurde hiernach in Schwechater sowohl als auch in Pilsener Bieren beträchtlich weniger Glycerin gefunden, als sich nach den Pasteur'schen Angaben für die Quantität des vergohrenen Würzeextractes berechnen würde. Die Acidität wurde in dem von Kohlensäure befreiten Biere durch Titriren mit Normalnatronlauge bestimmt und auf Milchsäure berechnet. Die Säuremengen schwankten von 0·8 Proc. (Lichtenthaler Abzug) bis 0·34 Proc. (Ale- und Porterbier). Der Kohlensäuregehalt wurde bestimmt durch Auskochen der Biere, wobei die entweichende Kohlensäure, in einem mit Natronkalk gefüllten Apparat gebunden, zur Wägung kam. In den beiden Wiener Bieren wurde auf diese Weise 0·37 bis

(1) Jahresber. f. 1860, 514 u. 518; die Alkoholgährung von Pasteur, deutsch von Griefsmayer (Augsburg 1871).

bis 0·39 Proc. gefunden, und dabei zugleich beobachtet, dafs das Pilsener Bier die Kohlensäure beim Stehen bei weitem leichter entläfst, als das Schwechater. Den Concentrationsgrad der Würze und Vergährungsgrad berechnete man nach der directen Analyse; ersteren durch Verdoppelung der Alkoholprocente und Addition des Extractgehaltes, letzteren durch Subtraction der Extractprocente des Bieres von dem ursprünglichen Concentrationsgrad der Würze. Die Angaben des Saccharometers fand Schwackhöfer stets höher, als dem wahren Extractgehalte der Würze entspricht. Ueber die Vollmundigkeit des Bieres suchte man mit Hülfe eines Wiscosimeters ein Urtheil zu gewinnen. Dieser Apparat gestattet, aus der Ausflufsgeschwindigkeit des Bieres durch ein Capillarrohr auf den Flüssigkeitsgrad zu schliefsen. Zur Farbenbestimmung benutzte man das Stammer'sche Farbenmafs.

F. Zmerzlikar (1) stellt eine Untersuchung über die Vertheilung des *Stickstoffs der Gerste* unter den Producten des Brauprocesses an und gelangt zu folgenden, in der beistehenden Tabelle enthaltenen Resultaten :

Gesammtgewicht der Substanzen	Materialien, Producte und Abfälle	Stickstoffgehalt	Gewicht des Stickstoffs	Von 100 Thl. Stickstoff der rohen Gerste kommen :
Pfund		Proc.	Pfund	
3125·00	Rohe Gerste	1·423	44·468	100·00
46·87	Abschöpfgerste	1·423	0·667	1·50
9800·00	Weichwasser	0·0017	0·169	0·38
108·00	Malzkeime	3·061	3·306	7·43
18·00	Putzstaub	2·570	0·463	1·04
2926·00	Nasse Treber	0·762	22·313	50·18
500·00	„ Oberteig	0·989	4·947	11·12
150·00	„ Kühlgeläger	1·190	1·785	4·01
120·00	„ Hopfentreber	(0·639)	0·219*)	0·49
162·00	„ Hefe	1·913	3·099	6·97
8670·00	Lagerbier	0·066	5·722	12·87
?	Glattwasser ?	?	1·778	4·01

*) Von dieser Stickstoffmenge kommt ein Theil auf Rechnung der Gerste.

(1) Dingl. pol. J. **220**, 70.

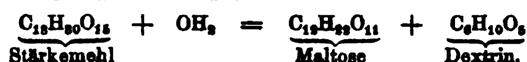
„Der böhmische Bierbräuer" (1) macht darauf aufmerksam, dafs das charakteristische *Aroma des Bieres* abhängt zum Theil vom Fettgehalt der Gerste, zum Theil von den gebräunten Eiweifsstoffen des Malzes, vom Hopfen und schliefslich auch von der Hefe; namentlich ist der bei der Gährung zuweilen auftretende Schwefelwasserstoffgeruch in der Anwendung schlechter Hefe begründet. — Huth bestätigt (2) die von Kogsbölle vor längerer Zeit schon beobachtete rasche *Verderbnifs des Bieres* unter Einwirkung des Sonnenlichtes. Namentlich soll die Hefe den dabei auftretenden unangenehmen Geruch verursachen. Es wird aus diesem Grunde empfohlen, Flaschenbier im Dunkeln aufzubewahren.

A. Hilger veröffentlichte (3) eine Reihe von Untersuchungsergebnissen über den Alkoholgehalt und Aschegehalt von dem in Erlangen gebrauten Winter- und Sommer*bier*.

W. G. Valentin berichtete in einer umfassenden Abhandlung (4) über die *Ersatzmittel des Malzes* und die Fabrikation des *Malzzuckers*, der sogenannten Dextrinmaltose. Er machte zunächst darauf aufmerksam, wie der beim Brauverfahren erhaltene Malzextract durch den Procefs der Kochung und Hopfung nur wenig in seiner Zusammensetzung geändert wird, namentlich bleiben die gährungsfähigen Substanzen vollkommen intact. Erst durch die nach Zusatz von Hefe bewirkte Gährung schwindet aus der Würze der bei weitem gröfste Theil der Maltose und die übrigen gährungsfähigen Kohlehydrate fast vollständig, das Dextrin bleibt dagegen ziemlich intact. Gerade diese grofse Widerstandsfähigkeit aber der Maltose und des Dextrins gegen die Gährung machen beide für den Procefs der Bierbrauerei unentbehrlich; es ist die langsame Nachgährung, erhalten durch den Rest der Maltose, welche dem Bier die Frische erhält, und der Gehalt an Dextrin, welchem es die sogenannte Vollmundigkeit verdankt; beide Substanzen entstehen nach den Untersuch-

(1) Dingl. pol. J. **222**, 192. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 192. — (3) Arch. Pharm. [3] **8**, 197. — (4) Monit. scientif. [3] **6**, 1203; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 825, 847, 866.

ungen von O'Sullivan durch Einwirkung des Auszugs der gekeimten Gerste auf das Stärkemehl derselben, insofern derselbe unter Mitwirkung von Wasser im Sinne nachstehenden Schemas gradeauf zerfallen soll zu einem Gemenge von 67·85 Proc. Maltose und 32·15 Proc. Dextrin :



$$\underbrace{C_{18}H_{30}O_{15}}_{\text{Stärkemehl}} + OH_2 = \underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{Maltose}} + \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Dextrin.}}$$

Die Maltose, bereits von Dubrunfaut (1) und Schulze (2) als eigenthümliche Zuckerart gewürdigt, ist in ihrer Bedeutung für die Bierwürze zuerst von O'Sullivan (3) erkannt. Die Substanz hat einen süfsen Geschmack wie Zucker und wurde deshalb lange Zeit für Glucose, Traubenzucker oder Dextrose gehalten, von denen sie sich jedoch scharf unterscheidet, einmal durch ihre sehr viel geringere Fähigkeit, die Gährung einzugehen und dann namentlich durch ihr für Kupfersalze weit geringeres Reductionsvermögen. Die Bemühungen, das Malz zu ersetzen durch Rohrzucker oder Traubenzucker haben alle zu unbefriedigenden Resultaten geführt, denn es vergähren diese Zuckerarten einmal zu rasch, daher mit ihnen präparirtes Bier seine Frische nicht bewahrt, dann fehlt auch einem derartig präparirten Bier das Dextrin, daher das fertige Product „dünn" und „ohne Körper" erscheint. Aufserdem soll die Maltose bei ihrer Vergährung einen reinen, fuselfreien Alkohol liefern, wohingegen aus Glucose, wie bekannt, Alkohol von höchst widrigem Fuselgeruch entsteht, aus welchem Grunde namentlich letzterer eine allgemeine Aufnahme in der Bierbrauerei nicht finden konnte. Valentin empfiehlt dagegen das von Ihm jetzt fabrikmäfsig dargestellte Gemenge von Dextrin und Maltose als einen das Malz in den Bierbrauereien zum Theil ersetzenden Körper; insbesondere hebt Er hervor, dafs ein mit Dextrinmaltoselösung vor dem Einfüllen versetztes Bier haltbarer würde, insofern der Gehalt der Flüssigkeit an Eiweifsstoffen herabgedrückt wird. Die fabrikmäfsige Herstellung dieses Gemenges von Maltose und Dextrin basirt auf der Einwirkung stark verdünnter kochender

(1) Jahresber. f. 1869, 1111. — (2) Jahresber. f. 1872, 771. — (3) Siehe Jahresber. f. 1872, 771 und diesen Bericht S. 837.

Schwefelsäure auf Stärkemehl; es soll dasselbe ganz wie durch die Diastase des Malzauszugs nur in Maltose und Dextrin zerfallen. Man verwendet bei der Fabrikation Reismehl, das man mit seinem $1^1/_2$-fachen Gewicht Wasser, schwach angesäuert, bei einer Temperatur von 40° anhaltend mengt und dem man dann allmählich das fünffache eines Gewichtes kochendes Wasser zufügt, so dafs die Temperatur mindestens 90° erreicht. Nachdem das Gemenge eine Stunde im Kochen erhalten ist, hat sich die Reispaste gelöst. Die Flüssigkeit wird schliefslich neutralisirt, durch Filtration von ausgeschiedenem Gyps getrennt und im Vacuum bis zur Dickflüssigkeit eingedampft; es resultiren so 78 bis 80 Proc. des angewandten Reismehls als eine beim Erkalten erstarrende Masse.

O'Sullivan veröffentlichte (1) im Anschlufs an vorhergehende Mittheilung die von Ihm befolgte Methode der Untersuchung über die durch den Malzauszug erzeugten *Spaltungsproducte des Stärkemehls.* Er findet die Spaltungsproducte unzweifelhaft bestehend aus Dextrin und einer nur sehr schwierig vergährenden Zuckerart, der Maltose. Namentlich ist dieselbe scharf verschieden von den übrigen Zuckerarten durch die Gröfse ihres Reductionsvermögens für Kupfersalze. Ist das Reductionsvermögen der Dextrose = 100, so ist das der Maltose 65, das der Lactose 70, das des Dextrins 0. Das durch Spaltung des Stärkemehls entstehende äquivalente Gemenge von Dextrin und Maltose besitzt das Reductionsvermögen „44". Das Verhältnifs des spec. Drehungsvermögens der Maltose zu dem des Dextrins wurde ermittelt als 67·7 : 32·3. Die *Trennung* beider Substanzen konnte annähernd bewirkt werden durch Alkohol, in welchem Maltose löslich ist. Wirkt der Malzauszug bei Temperaturen von nicht über 63° und nicht in allzu grofsem Ueberschufs, so spaltet sich 1 Mol. Stärke unter Wasseraufnahme im Sinne des oben mitgetheilten Schemas in 1 Mol. Maltose und 1 Mol. Dextrin, wohingegen durch überschüssigen Malzauszug und bei höherer, bis zu 100° steigender Temperatur, Maltose und

(1) Monit. industr. [3] 6, 1218.

Dextrin in anderen Verhältnifsmengen sich bilden, Dextrin geht in Maltose über und die Maltose verwandelt sich theilweise in Dextrose. Sofortiges Erhitzen des Gemisches von Stärke und Malzauszug bis zum Siedepunkt verhindert die Umwandlung des Dextrins in Maltose; es ist dieselbe nur zu erreichen durch längere Digestion der gelösten Stärke unterhalb des Siedepunktes mit überschüssigem Malzauszug. Hat man die Lösung der Stärke bei 68 bis 70° mit nicht überschüssigem Malz bewirkt und läfst dann sofort erkalten, so findet man in der Lösung auf 1 Mol. Maltose 10 Mol. Dextrin.

van Heumen und van Hasselt besprechen (1) in ausführlicher Abhandlung die verschiedenen zur *Hefefabrikation* befolgten Verfahrungsarten und theilen schliefslich eine von Ihnen selbst aus denselben hervorgebildete verbesserte Methode der Hefenfabrikation mit. Näher auf die Abhandlung einzugehen ist hier nicht der Ort.

U. Green (2) untersuchte eine Reihe von *Spirituosen* und *Weinen*, wie sie in Amerika in den Handel kommen. Unter 15 Weinen waren 5 aus Trauben hergestellt. Auch Charles A. Dingley veröffentlichte (3) Untersuchungsresultate über amerikanische Weine. Von Louis C. Fuller (4) ist eine Reihe von *Cider*proben untersucht worden; sie enthielten alle Weinsäure, Aepfelsäure, Essigsäure und Buttersäure.

B. Cerletti (5) veröffentlichte in dem Bericht für 1875 der önologischen Versuchsstation zu Gattinara die Analysen von 200 *Wein*sorten aus der Provinz Navara. In den „Annali di viticoltura ed enologia“ sind von demselben Verfasser die Untersuchungsresultate über den Gehalt an Alkohol, freier Säure und festem Rückstand von 1600 italienischen Weinen, von 517 österreich-ungarischen, von 911 deutschen und 362 russischen, 46 nordamerikanischen und 5 australischen Weinen zusammengestellt, mit Angabe des Jahrgangs und Bezeichnung des jedesmaligen Analytikers.

(1) Dingl. pol. J. 221, 451. — (2) Am. Chemist 7, 47. — (3) Am. Chemist 7, 47. — (4) Am. Chemist 7, 47. — (5) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 196.

de Chavagneux kündigt (1) ein neues Verfahren zur *Wein*fabrikation an.

Moody (2) untersuchte etwa 200 *australische Weine* und findet einen durchschnittlichen Alkoholgehalt von 20 bis 32 Proc.

Boussingault (3) stellte Untersuchungen an über den *durch Gährung bewirkten Verlust* an *Zucker*, welcher dem Saft und den Trebern von Trauben zugesetzt wird.

J. T. Clark veröffentlichte (4) eine Untersuchungsreihe über den *Tanningehalt verschiedener Theesorten*. Er bedient sich dabei einer eigens von ihm ausgebildeten Methode zur Tanninbestimmung und findet den Tanningehalt in den verschiedenen Sorten schwankend zwischen 5 bis 19 Proc.

A. Commaille (5) veröffentlichte Untersuchungen über die Zusammensetzung und das Verhalten des *Kaffees* gegen verschiedene Reagentien. Die analytischen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten und verglichen mit den älteren von Payen:

	Zahlen über die procentische Zusammensetzung des nicht getrockneten Mysore-Kaffees	Payen's ältere Angaben über procent. Zusammensetzung von Kaffee
Hygroskopisches Wasser	von 6·8 à 15·7 [1])	10
Fette Substanzen	12·68	10 bis 13
Glucose	2·60	
Dextrin	—	15·5
Unbestimmbare Säuren	—	
Legumin, Caseïn	1·52	10
Albumin	1·04	—
Kaliumcaffeïnchlorid	—	3·5 bis 5
Freies Caffeïn	—	0·8
Totale Caffeïnmenge [2])	von 0·42 à 1·31	1·815 bis 2·250 [3])
Mineralische Substanzen (Asche)	3·882	6·697
Kaffeeextract mit kaltem Wasser	24·97	—
„ „ warmem Wasser	37·20	—
„ „ Alkohol von 60°	23·150	—

[1]) Beide Zahlen geben den höchsten und niedrigsten Wassergehalt von 24 Bestimmungen. — [2]) Im Verhältnifs von 29 Caffeïn zu 100 Salz (nach Payen). — [3]) Es kommen hier 0·8 freies Caffeïn auf 1·055 bis 1·450 verbundenes Caffeïn; letztere Ziffer soll zu hoch sein, weil es bis jetzt noch nicht gelungen ist, aus irgend einem Kaffee mehr als 2 Proc. Caffeïn zu extrahiren.

(1) Compt. rend. **82**, 672. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 471. — (3) Ann. chim. phys. [5] **7**, 433. — (4) Am. Chemist **7**, 44. — (5) Monit. scientif. [3] **6**, 779.

Charles H. Eddy (1) untersuchte mehrere *Kaffeesorten* auf Glucose und Caffeïn und fand :

in wenig geröstetem Maracaibo . . .	5·805 Proc.
in gut geröstetem Mokka	2·118 „
in gut geröstetem Java	1·991 „

Eine Reihe gemahlener Kaffees, die als vollkommen rein in den Handel gebracht worden, zeigten sich vermischt mit 20 bis 40 Proc. Cichorie und enthielten einige auch Zusätze von mehreren Procent Stärke. Einzelne der „Centennial Prize Coffee“ waren vollkommen frei von Caffeïn.

Heizung und Beleuchtung.

G. Bethge und F. Lürmann erörtern in einer Abhandlung (2) über das Welter'sche *Gesetz* und die latente *Vergasungswärme* des *Kohlenstoffs* den Einfluſs der bisher unberücksichtigt gebliebenen Verdampfungswärme des Kohlenstoffs auf die Berechnung der Verbrennungswärme kohlen- und wasserstoffhaltiger Materialien. Sie finden den Werth dieses Factors durch folgende Schlüsse. 1 Gewichtsthl. Kohlenoxyd enthält $^{3}/_{7}$ Gewichtsthl. gasförmigen Kohlenstoff und $^{4}/_{7}$ Sauerstoff. Verbrennt nun dasselbe zu Kohlensäure, so entwickeln die $^{3}/_{7}$ gasförmigen Kohlenstoffs durch Aufnahme von abermals $^{4}/_{7}$ Sauerstoff 2400 cal, das macht für 1 Gewichtsthl. gasförmigen Kohlenstoffs 5600 cal. Da nun 1 Gewichtsthl. fester Kohlenstoff zu Kohlenoxyd verbrannt 2400 cal entwickelt, so müssen die fehlenden 3200 cal, welche der gasförmige Kohlenstoff mehr entwickelt, verwandt worden sein zur Umwandlung des festen Kohlenstoffs in gasförmigen. Es würden also bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure thatsächlich 11200 cal erzeugt, von denen jedoch 3200 latent bleiben und nur 8000 fühlbar

(1) Am. Chemist 7, 45. — (2) Dingl. pol. J. [illegible], 183.

werden. In beiden Fällen zeigt sich nun, dafs der Sauerstoff bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd sowohl wie zu Kohlensäure für gleiche Gewichtsmengen auch gleichviel Wärme erzeugt, d. h. in beiden Fällen 4200 cal. Bethge und Lürmann geben nun dem Welter'schen Gesetz folgende Form : „Bei der Verbrennung mit Sauerstoff entwickelt jeder einfache oder zusammengesetzte Körper eine Wärmemenge von 33600 cal (der Verbrennungswärme des Wasserstoffs zu Wasser), dividirt durch das Atomgewicht des Körpers und multiplicirt mit der Anzahl Atome Sauerstoff, welche die Verbrennung erzeugen.

F. Weinhold bespricht in einer Untersuchung des *Nutzeffects von Kesselfeuerungen* mit Hülfe des Winkler'schen Gasapparates (1) die für die Beurtheilung dieses Effectes bei den verschiedenen Feuerungen mafsgebenden Gesichtspunkte; Er stützt sich dabei zunächst auf die von Scheurer-Kestner und Meunier (2) gefundenen Versuchsresultate über die Verbrennungswärme der verschiedenen Brennmaterialien. Es soll danach die im Calorimeter gefundene *Verbrennungswärme* der *Steinkohle* gröfser und die der *Braunkohle* um mehrere Proc. kleiner sein, als die aus der chemischen Zusammensetzung dieser Materialien errechneten Verbrennungswärmen. Weinhold hebt nun hervor, dafs man doch unabhängig von der Kenntnifs des absoluten Wärmeeffectes eines Brennstoffes zu einem Urtheil über die Leistungsfähigkeit verschiedener Heizanlagen kommen könne, wenn man bei Verwendung ein und desselben Materials die Temperatur der nach der Esse abziehenden Gase, die Zusammensetzung derselben, namentlich aber das Verhältnifs des partiell zu Kohlenoxyd verbrannten zu dem vollständig zu Kohlensäure verbrannten Kohlenstoffs und die, die Feuerung unverbrannt durchströmende atmosphärische Luft ermittelt habe. Er entwickelt auf Grund dieser Factoren eine Reihe von Formeln, mit deren Hülfe Er die thatsächlich entwickelten

(1) Dingl. pol. J. 212, 20, 281, 409. — (2) Jahresber. f. 1871, 1087.

Wärmemengen, die zur Verwendung gelangten, sowie auch die Verbrennungstemperatur berechnet. — Weinhold theilt ferner eine gröfsere Zahl von nach diesen Grundsätzen gewonnenen Versuchsergebnissen mit, aus denen für Dampfkesselfeuerungen hervorgeht, dafs, entsprechend der allgemeinen Annahme, von zugeführtem atmosphärischem Sauerstoff nur die Hälfte verbrannt wird und dafs fast ausnahmslos Kohlenoxyd den abziehenden Feuergasen beigemengt ist. Er fand durchschnittlich 0·12 Thl. des Gesammtkohlenstoffs zu Kohlenoxyd verbrannt. — Derselbe theilt die zur Ermittelung der Temperatur und Zusammensetzung der Rauchgase befolgten Verfahrungsarten mit. Für die betreffenden Temperaturmessungen empfiehlt Er das elektrische Pyrometer von Siemens (1), in Ermangelung eines solchen das Verfahren von Schneider (2), oder aber, wenn Quecksilberthermometer noch zulässig sind, die Einführung einer ausgehöhlten, mit Quecksilber gefüllten gufseisernen Birne in den Rauchkanal; wenn dieselbe 15 Minuten darin verweilt, gelingt es mit einem auf 250° vorgewärmten Thermometer, die Temperatur der herausgezogenen Birne genügend genau zu bestimmen. Die zu analysirenden Rauchgase werden durch ein in den Kanal dicht eingefügtes Messingrohr mit Hülfe eines Aspirators entnommen; das Wasser desselben ist mit etwas Oel überschichtet, damit die Kohlensäure von dem Aspiratorwasser nicht absorbirt werde. Weinhold ermittelt in dem Gasgemisch, ziemlich nach den Vorschriften von Winkler (3), mit Hülfe des von diesem angegebenen Apparates zuerst in einem Volum von etwa 100 cbcm den Kohlensäuregehalt durch Absorption mit Kalilauge, dann in einem zweiten Volum den Gehalt an Kohlensäure und Sauerstoff zusammen durch Absorption mit pyrogallussaurem Kalium, und endlich in einem dritten Volumen, welches jedoch vorher von Sauerstoff und Kohlensäure befreit ist, das Kohlenoxyd durch Absorption mit einer sauren Kupfer-

(1) Jahresber. f. 1875, 49. — (2) Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 1875, 19, 15. — (3) Jahresber. f. 1872, 869; f. 1874, 1058.

chlorürlösung. Die beim Verfahren innezuhaltenden Manipulationen sind genau angegeben.

H. Fritz (1) bespricht in einer längeren Abhandlung die *Ausnutzung der verschiedenen Brennstoffe.* Er bringt folgende Zusammenstellung aus Versuchen hervorgegangener Verdampfungswerthe einzelner Brennmaterialien. Die theoretischen Verdampfungswerthe dieser Tabelle sind gewonnen durch Division von 650 [Wärmeeinheiten enthalten in der Gewichtseinheit des 150^0 warmen Dampfes] in die volle Verbrennungswärme :

Brennmaterial	Verdampfungsfähigkeit		
	theoretisch	in Dampfkesseln	in offenen Kesseln
Petroleum . . .	16·30	10 bis 14	—
Anthracit . . .	12·46	—	—
Steinkohle . . .	11·51	5·2 bis 8	5·2
Holzkohle . . .	10·77	6 bis 6·75	3·7
Coaks	9 bis 10·8	5 bis 8	—
Braunkohle . . .	7·7	2·2 bis 5·5	1·5 bis 2·3
Torf	5·5 bis 7·4	2·5 bis 5	1·7 bis 2·3
Holz	4·3 bis 5·6	2·5 bis 3·75	1·85 bis 2·1
Stroh	3·0	1·86 bis 1·92	—

Aus dem übrigen Theil der Arbeit, welcher sich mit den bei der Verbrennung durch die Umsetzung von Wärme in Arbeit bewirkten Verlusten befafst, ferner die Leistungsfähigkeit calorischer Maschinen und die Regeneration des Dampfes bespricht, ist hier nur das hervorzuheben, dafs von den auf dem Rost entwickelten Wärmemengen über 90 Proc. durch Umwandlung in Arbeit verloren gehen, wenn nicht die nach dem Kamine und vom Dampfcylinder abziehende Wärme anderweit Verwendung findet.

F. Dürre bespricht (2) in mehreren Abhandlungen die Ausnutzung der *Wärme in den Oefen der Hüttenwerke.* Er

(1) Dingl. pol. J. **219**, 185. — (2) Dingl. pol. J. **220**, 247, 513.

stützt sich dabei hauptsächlich auf die von L. Gruner (1) ermittelten Resultate über die *Schmelzwärme der verschiedenen Schlacken, des Glases, des Roheisens, des Kupfers, des Bleies, der Steine* und *Leche*. Näher auf die von Dürre ermittelten Resultate einzugehen ist hier nicht der Ort.

Von F. Muck sind im Anschluſs an die Abhandlung (2) von A. Schondorff über „*Coaksausbeute und Backfähigkeit der Steinkohlen* im Saarbecken" chemische Beiträge zur Kenntniſs der *Steinkohlen* in einer 40 Seiten umfassenden Broschüre (3) erschienen.

Der Verein für die bergbaulichen Interessen im Oberbergamtsbezirk Dortmund hat (4) mit *englischer und westfälischer Dampfkohle Probeversuche* anstellen lassen in der Absicht, zu ermitteln, in wie weit dieselben den Anforderungen entsprechen, welche von der Kaiserl. Deutschen Admiralität an für Marinezwecke bestimmte Steinkohlen gestellt werden. Es möge hier mit Uebergehung der einzelnen aufgezählten Punkte nur das zur Ermittelung der Verdampfungskraft der Kohlen vorgeschriebene Verfahren berührt werden. Es wurden, diesen Vorschriften folgend, die Kohlen unter einem mit zwei Feuerungen versehenen, an Land aufgestellten Schiffskessel verbrannt. Die Rostfläche umfaſste 3·52 qm, die Heizfläche 100·706 qm, der Dampf entwich ohne Ventil frei in die Atmosphäre, die Kesselspeisung erfolgte von genau ausgemessenen, höher gelegenen Cysternen aus. Die gewonnenen Resultate waren folgende :

(1) Jahresber. f. 1874, 1079. — (2) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuſs. Staat **23**, 135. — (3) Separatabdruck aus den Verhandlungen des naturhistorischen Vereins d. Rheinl. und Westf. **32**. Jahrg. [4] Bd. 3. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 281.

Bezeichnung der Kohlen		Gewicht von 1 cbm zerschlagener Kohlen	Erhaltene unverbrannte Rückstände, Asche, Schlacke	Relative Cohäsion	Stündlich sind für 1 qm Rostfläche: Kohlen verbrannt	Stündlich sind für 1 qm Rostfläche: Wasser v. 0° verdampft	Für 1 kg Kohlen ist Wasser von 0° verdampft	Zeitdauer des Rauches	Bemerkungen
		kg	Proc.	Proc.	kg	kg	kg	Minuten	
Englische von Südwales	A	720·1	10·048	51·60	81·47	705·82	8·655	5 bis $5^1/_2$	Kohlen der berühmtesten Zechen von Südwales
	A	746·3	10·012	48·08	89·41	755·76	8·452	5 bis $6^1/_2$	
	B	729·7	7·213	46·26	110·43	922·14	8·350	5 bis 6	
	B	741·8	10·129	49·76	104·57	883·8	7·973	5 bis 7	
	B	837·3	7·219	46·90	103·03	831·5	8·072	5 bis 7	
	B	744·66	5·604	48·80	109·6	921·9	8·412	5 bis 6	
Westfälische	C	—	8·910	—	92·4	808·4	8·748	3 bis 4	Kohlen einiger von vielen Zechen Westfalens, welche ähnliche Kohlen führen.
	D	724·0	3·250	35·90	79·6	684·1	8·595	$1^1/_2$	
	D	745·8	7·340	40·56	93·95	798·7	8·502	3 bis 4	
	E	720·2	7·162	47·56	91·70	687·5	8·432	1 bis 2	
	F	752·5	5·107	—	79·37	674·7	8·498	2	
	F	787·92	6·160	33·52	88·4	751·5	8·500	4 bis 5	
	F	716·48	6·380	34·66	88·0	741·6	8·420	4 bis 5	
	G	762·5	8·692	42·88	92·38	753·9	8·156	4 bis 5	

F. H. Storer (1) constatirt das Vorkommen von *Ammoniumsalzen* im *Anthracit* aus Pensylvania.

Crenshaw (2) untersuchte die Zusammensetzung einer Masse, welche sich in der Abzugsröhre eines Ofens, in dem man pensylvanischen *Anthracit* verbrannte, abgesetzt hatte. Sie bestand zu 80·4 Proc. Ammoniumsulfat, 3·73 Proc. Ferrosulfat, 0·64 Proc. Schwefelsäure, 7·35 Proc. Schwefel, 1·34 Proc. Kohlenstoff und aufserdem noch etwas Wasserstoff, Chlor, Kieselsäure und Wasser. Er hält den freien Schwefel für das bei relativ niederer Temperatur entstandene Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf das Eisen der Ofenröhre.

P. Schweitzer (3) veröffentlichte in einer Broschüre Untersuchungsresultate über die Zusammensetzung *amerikanischer Kohlen*, mit ausführlicherer Berücksichtigung der mineralischen

(1) Am. Chemist 7, 95. — (2) Chem. News 34, 190. — (3) Contributions from the Laboratory of the State University (Jefferson City).

Bestandtheile derselben. Daran schliefst sich zugleich eine Untersuchung verschiedener Wasser, deren Gehalt an mineralischen Bestandtheilen in Beziehung gebracht wird zu den gleichfalls analysirten, vom Wasser durchströmten Bodenarten.

W. Thomas (1) untersuchte die in Cannel- und Pech*kohle* eingeschlossenen *Gase* und fand in ersteren *Methan, Aethan* und einige höhere Kohlenwasserstoffe dieser Reihe.

van Slooten (2) untersuchte die an den Wandungen der *Gasretorten* sich absetzende dichte *Kohle* auf ihren Aschengehalt und fand denselben schwankend von 0·35 bis 1·66, in einer Probe sogar 3·77 Proc. Die Asche der letzteren Probe enthielt 42·00 Proc. Kieselsäure, 47·00 Proc. Eisenoxyd, 8·57 Proc. Natriumoxyd, etwas spectroskopisch nachgewiesenes Lithiumoxyd, 3·72 Proc. Chlor. Slooten glaubt, diese Aschenbestandtheile seien auf mechanischem Wege aus der Kohle durch die rasch von ihr aufsteigenden Gase nach den Retortenwandungen hingeführt.

C. Schulze (3) analysirte die Asche der Braunkohle von Dorheim (Hessen) und fand in ihr, in Uebereinstimmung mit früheren Untersuchungsergebnissen Stohmann's, nur geringe Mengen von Kali und Phosphorsäure (resp. 0·46 und 0·66).

C. Schmidt (4) untersuchte die Asche eines zu Layküll bei Hapsal vorkommenden *Torfes*. Sie enthielt sehr viel kohlensauren Kalk und nur Spuren von Phosphorsäure.

L. Nessel (5) schlägt zur Ausführung des *Puddelprocesses* auf mechanischem Wege vor, einen um eine verticale Hohlachse rotirenden *Tellerofen* mit Siemens'scher Regenerativfeuerung und totaler Wasserkühlung anzuwenden. Boden und Wände aus Gufseisen sind innen mit feuerfestem Material gefüttert und werden von aufsen durch einen in die hohle Tragachse eintretenden Wasserstrom gekühlt. Die vorher geschmolzene und eingetragene Roheisencharge (5 bis 600 kg) soll, durch die Centrifugal-

(1) Chem. Soc. J. 1876, 2, 144. — (2) Chem. News 34, 190. — (3) Dingl. pol. J. 222, 188. — (4) Baltische Wochenschrift 1876, Nr. 7. — (5) Dingl. pol. J. 220, 189.

kraft gegen die Wandungen geschleudert und von da wieder zurückfallend, vollkommen gemischt werden; es soll sich in Folge dessen die Chargendauer abkürzen und wesentlich an Handarbeit zu sparen sein.

C. Lowe (1) in Norristown hat ein Verfahren zur *Leuchtgasbereitung* ausgebildet, welches darauf zurückkommt, den Wasserdampf durch glühende Anthracitkohle zu zersetzen, unter Bildung von Wasserstoff und Kohlenoxyd, die gemischt mit Petroleumdämpfen einen mit stark glühenden feuerfesten Steinen erfüllten Cylinder durchziehen. Es bildet hier der Petroleumdampf unter Erzeuguug von nur wenig Theer sehr kohlenstoffreiche Gase, die gemischt mit dem Kohlenoxyd und dem Wasserstoff ein vortreffliches Leuchtgas liefern. Die Herstellungskosten dieses Gases sollen sich auf 35 Proc. niedriger stellen als die des gewöhnlichen Leuchtgases, das zudem noch eine geringere Leuchtkraft besitzt. Die Zersetzung des Wasserdampfes vollzieht sich in einem stehenden, mit Anthracit gefüllten Cylinder, den man zur Einleitung der Operation durch einen an der Basis angebrachten Rost zur Entzündung bringt. Das hierbei entstehende Kohlenoxyd tritt dann von oben aus durch ein abwärts gehendes Rohr in den daneben stehenden zweiten, mit Chamottesteinen erfüllten Cylinder ein; zugleich aber läfst man auch Luft zutreten, wodurch das Kohlenoxyd verbrennt und die Chamottesteine in heftiges Glühen kommen. In diesem Stadium läfst man durch den Boden des ersten Cylinders statt Luft Wasserdampf durch die glühende Anthracitsäule aufsteigen und tropft zugleich von oben Petroleum ein. Auch von dem zweiten Cylinder wird jetzt die Luft abgeschlossen und wird die glühende Chamottesteinsäule lediglich durchströmt von dem Dampf- und Gasgemisch des ersten Cylinders, wobei dann die beabsichtigte Vergasung des Petroleumdampfes sich vollzieht. Ist die hierzu erforderliche Temperatur der Chamottesteine zu tief gesunken, so sperrt man Wasserdampf und Petroleum ab,

(1) Dingl. pol. J. **222**, 153, 192.

läfst den ersten Cylinder wieder von Luft, den zweiten von Kohlenoxyd und Luft durchziehen, um in kurzer Frist beide Apparate auf der Temperaturhöhe zu haben, wie sie zur Zersetzung des Dampfes sowohl wie auch für die Vergasung des Petroleums erforderlich ist. Der Procefs der Gaserzeugung ist sonach hier ein intermittirender.

Tieftrunk bespricht (1) in einer längeren Abhandlung die für den technischen Werth des *Leuchtgases* wesentlichen Eigenschaften desselben. Er unterscheidet zunächst zwischen denjenigen Bestandtheilen des Gases, welche als Lichtträger, und denjenigen, welche als Lichtgeber aufzufassen sind; die ersteren, etwa 90 Volumproc. des Gases ausmachend, setzen sich im Durchschnitt zusammen aus 50 Proc. Wasserstoff, 30 Proc. Sumpfgas und 10 Proc. Kohlenoxyd, die letzteren, die Lichtgeber, bestehen aus circa 4 Proc. Aethylen und 3 Proc. Butylen, mit geringen Mengen von Acetylen und Crotonylen. Wenn diese letzteren, durch Erkältung des Gases auf -15^0 abgeschieden werden, so sinkt die Leuchtkraft desselben um 36 Proc. Die condensirten Kohlenwasserstoffe enthalten zugleich Phenylsenföl, welches nach dem Verfasser den charakteristischen Geruch des Leuchtgases verursacht. Obiges Mengenverhältnifs zwischen den verschiedenen Bestandtheilen des Leuchtgases ist in Berlin seit einer Reihe von Jahren als constant beobachtet. Es entwickeln 150 l des Berliner Gases in einem Argandbrenner durchschnittlich die Leuchtkraft von 16·75 engl. Normalkerzen bei 45 mm Flammenhöhe derselben. In hohem Grade ist die Höhe der zu erzielenden Leuchtkraft abhängig von der Beschaffenheit des Brenners und dem Verhältnifs der Flammenzahl zum Querschnitt der Leitungsröhren; denn nur bei einer ganz bestimmten Druckhöhe ist ein gegebener Brenner zu seiner Maximalleistung befähigt. Da das beständige Oeffnen und Schliefsen von Hähnen bei einem ausgedehnten Röhrennetz bei den brennenden Flammen beständige Druckänderungen verur-

(1) Dingl. pol. J. **222**, 466, 558.

sacht, wodurch die Flammen zum Vibriren kommen, so empfiehlt Er die Einschaltung von Girond'schen Regulatoren zwischen Gaszähler und Brenner. Wie die Leuchtkraft, so scheint auch die Heizkraft des Gases zu wachsen mit dem Gehalt an Kohlenwasserstoffen, also mit der Zunahme seines spec. Gewichtes (der Kohlensäuregehalt constant vorausgesetzt). Eine Reihe von Versuchen, in der Absicht angestellt, den relativen Heizeffect zu ermitteln, bestätigte diefs Verhältnifs. Es wurden erzielt nutzbarer Heizeffect :

1 cbm Steinkohlengas erzeugt . .	3000 cal
1 cbm Oelgas erzeugt	4932 cal
1 cbm Wasserstoffgas erzeugt . .	1667 cal.

Tieftrunk findet ferner, dafs 19·5 g Petroleum, unter ähnlichen Bedingungen verbrannt, denselben Heizeffect erzielen wie 30·75 l Gas. — Die hauptsächlichen Verunreinigungen des Leuchtgases bestehen in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak, der Schwefelwasserstoff ist in um so gröfserer Menge im Gas enthalten, je reicher die verwandten Kohlen an Schwefelkies sind; auch der Modus der Vergasung beeinträchtigt die Menge des Schwefelwasserstoffs. Man entfernt ihn aus dem Gas fast vollständig mit Hülfe von Eisenoxydhydrat; die neben dem Schwefelwasserstoff noch in äufserst geringer Menge im Gas auftretenden Schwefelverbindungen, zu $^2/_3$ aus Schwefelkohlenstoff bestehend, werden gleichfalls durch die Condensations- und Waschvorrichtungen zum gröfsten Theil dem Gas entzogen. So enthält das Berliner Gas nach mehrjährigen Untersuchungen durchschnittlich 23·6 g Schwefel in 100 cbm Gas; die Verbrennungsproducte würden also nur 0·008 Volumproc. schwefligsaures Gas enthalten. Die Kohlensäure wird in der längere Zeit an der Luft gelagerten Gaskohle in gröfserer Menge schon vorgebildet, wird aber auch beim Vergasungsprocefs selbst erzeugt. Im Berliner Rohgas sind 4·5 Volumproc. Kohlensäure, die zurückgehen, wenn das Gas die Scrubber passirt hat, auf 3·6 und in reinem Gas sinken auf 2·7 Volumproc. In einem Leuchtgas von 17 Kerzen Helligkeit wird dieselbe durch 1 Proc. Kohlensäure um 0·5 Kerzen, in einem solchen von 12·0 Kerzen Hellig-

keit um 0·8 Kerzen vermindert und bei Holzgas bewirkt 1 Proc. Kohlensäure eine Verminderung der Helligkeit um eine Kerze. Die völlige Beseitigung der Kohlensäure durch Kalkhydrat hält Tieftrunk der grofsen Kostspieligkeit wegen bei gröfserer Gasproduction nicht für zweckmäfsig. Der Stickstoff der Kohle geht hauptsächlich in Form von Ammoniak zu einem sehr kleinen Theile ins Gas über. Der gröfsere Theil des Ammoniaks bleibt verbunden mit Kohlensäure und Kohlenwasserstoff in der sogen. Hydraulik; es enthält das dort abfliefsende Wasser 2 bis 2·5 Proc. Ammoniumcarbonat. Die gröfste Menge dieses Salzes halten die Röhrencondensatorn zurück und zwar um so mehr, je kühler sie sind. Das aus diesen mit 15° abfliefsende Wasser enthält 17·5 Proc. Salze. Auffallenderweise ist es stets neutrales Ammoniumcarbonat, während das durchgehende Gas noch überschüssige Kohlensäure enthält. Das saure Carbonat ist dagegen in krystallinischen, stalactitenartigen Formen zuerst von Rüdorff an den Deckeln der Reinigungskästen, von Tieftrunk selbst in der oberen Hälfte eines Betriebsrohrs unmittelbar hinter der Ofenvorlage und dann noch an der Decke der Scrubber gefunden worden. Die möglichst vollständige Abscheidung des Ammoniaks wird bewirkt durch die Scrubber und zwar in der Weise, dafs das in den ersten Scrubber eintretende Gas mit dem Wasser des vorangehenden, dessen Gas wieder mit dem Wasser des noch weiter vorliegenden Scrubbers gewaschen wird, und spritzt man in den letzten Scrubber, in den das schon ziemlich reine Gas eintritt, reines Wasser ein. Man erzielt so mit möglichst wenig Wasser eine gründliche Waschung des Gases, ohne ihm allzuviel Aethylen entziehen zu müssen, und gewinnt zugleich eine relativ werthvolle, ziemlich concentrirte Ammoniakflüssigkeit; der Rest des Ammoniaks bleibt schliefslich in den mit Eisenoxydhydrat gefüllten Reinigungskästen. Es enthält das Berliner Gas in 100 cbm 0·97 g Ammoniak, das Londoner 1·6 g, das Breslauer 4 g und das Münchener 8·03 g. Da ammoniakhaltiges Gas die Gaszähler bekanntlich rasch zerstört und dann den Apparat nach dem Consumtionsorte durchströmt, ohne gemessen zu sein, so erheischt es das Interesse des Producenten,

diesen gefährlichen Körper vollständig aus dem Gas zu entfernen, und hat man, um des noch zulässigen Maximalgehaltes des Leuchtgases an Ammoniak stets sicher zu sein, in den Berliner Gasanstalten ein äufserst sinnreiches, selbstthätiges Controlverfahren für den Ammoniakgehalt ausgebildet.

F. Chandler besprach in einer ausführlichen, sehr lesenswerthen Abhandlung (1) Fabrikation und Eigenschaften des *Leuchtgases*. Unter den mannigfachen interessanten Mittheilungen in derselben ist die Besprechung des von Rockwell für die Enttheerung des Leuchtgases construirten Apparates zu erwähnen. Es soll derselbe den Condensator, die Waschapparate und Scrubber gleichzeitig ersetzen; Er verwendet nur das Condensationswasser zum Waschen des Gases, so dafs demselben durch den Waschprocefs keine lichtgebenden Bestandtheile entzogen werden. Der Apparat besteht aus einer Reihe von Abtheilungen, in welche das von der Hydraulik kommende Gas eintritt, um in kleinen Blasen das Ammoniakwasser zu durchströmen; schliefslich wird es genöthigt, über ein Gitterwerk von gewellten Eisenplatten hinwegzutreten, wodurch ihm der Theer entzogen wird. Der mit diesem Apparate erzielte Effect ist ein durchaus befriedigender. Auch in Amerika beschränkt sich die chemische Reinigung des Gases lediglich wie in Deutschland auf eine Behandlung mit Eisenoxydhydrat; die Kalkreinigung ist auch dort vollständig verlassen. Die Zusammensetzung des gereinigten Leuchtgases ist aus folgender, gleichfalls mitgetheilter Tabelle ersichtlich :

	Heidelberg	Bonn	Chemnitz	London	
				Gewöhnliches Gas	Cannelgas
Wasserstoff	44·00	39·80	51·29	46·00	27·70
Grubengas	38·40	48·12	36·45	39·50	50·00
Kohlenoxyd	5·73	4·66	4·45	7·50	6·80
Schwere Kohlenwasserstoffe	7·27	4·75	4·91	3·80	13·00
Stickstoff	4·23	4·65	1·41	0·50	0·40
Kohlensäure	0·37	3·02	1·08	—	0·10
Wasserdampf	—	—	—	2·00	2·00

(1) Am Chemist 6, 242, 285.

Auch über Röhrenleitungen, Gasmesser, Brenner und die Pressungsverhältnisse des Gases im Rohrsystem verbreitet sich Derselbe, geht dann über zu einer kurzen Besprechung der bei der Gasfabrikation erzielten Nebenproducte und erörtert schliefslich noch die Gasgewinnung aus Petroleum, Naphta, sowie die Bereitung und Verwendung des Wassergases und Sauerstoffs zu Leuchtzwecken.

Pattinson (1) veröffentlichte eine ausführliche Arbeit über die verschiedenen *Gasbrenner* und deren Wirkung.

Berthelot veröffentlichte (2) eine gröfsere Untersuchung über die Zusammensetzung des *Pariser Leuchtgases*. Er findet darin hauptsächlich Benzol, Propylen, Allylen, Crotonylen und Teren (C_5H_8). Das Benzol wird aus dem Gase ausgeschieden durch Behandlung desselben mit 8 bis 10 cbcm Salpetersäure. Es sind auf diese Weise dem Gas 2 bis 3 Volumprocente entzogen worden, die Berthelot als Benzoldampf anspricht. Es ist derselbe von der Salpetersäure als Nitrobenzol aufgenommen worden, Aethylen und Propylen dagegen sollen hier, wo sie mit einer grofsen Menge indifferenter Gase gemischt sind, von der Säure nicht absorbirt werden. Die genauere Ermittelung des Gehaltes dieses Gases an Benzoldampf führte zu 3 bis $3^1/_2$ Volumprocenten. Da durch Brom ebenfalls nur 3·5 Volumprocente dem Gas entzogen werden, so schliefst Berthelot, dafs Acetylen und Aethylen höchstens zu $^1/_{2000}$ bis $^1/_{3000}$ Thl. in diesem Gas enthalten sein könnten. Zur Ermittelung von Butylen u. s. w. wurde das Leuchtgas zunächst durch eine mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure und dann über Bimsstein geleitet, den man mit concentrirter Schwefelsäure getränkt hatte. In der verdünnten Säure schieden sich für 100 cbm Gas 4 bis 5 g einer theerigen, bei 360 bis 400° siedenden Flüssigkeit ab. Die wässerige Flüssigkeit selbst enthielt etwa 0·25 g Aceton, welches Berthelot von der Hydratisirung des im Gas vorhandenen Allylens (C_3H_4) ableitet. Im Gefäfs

(1) Chem. News **33**, 115. — (2) Compt. rend. **82**, 871, 927; Chem. Centr. 1876, 409.

Es resultiren hiernach folgende Verhältnisse :

	(Na, K) : Ca	Ca : Al_2	$(\overset{I}{R}, \overset{II}{R}_2) : Al_2 : Si$	Si : H
1.	1·2 : 1	1 : 1·7	0·97 : 1 : 4·9	1 : 2·7
2.	6·1 : 1	1 : 4	1 : 1 : 4·5	1 : 2·9
3.	15·4 : 1	1 : 8·8	1 : 1 : 4·7	1 : 2·8.

Die krystallographischen Verschiedenheiten zeigen sich demnach auch in der chemischen Zusammensetzung, insofern als nach der angenommenen Reihenfolge der Gehalt an Na wächst, derjenige an Ca abnimmt. Gegenüber den von Rammelsberg (1) aufgestellten Zahlen R : Al : Si = 1 : 1 : 4 und Si : H = 1 : 3 zeigt sich ein Ueberschuſs an Si, welcher nur bei den neuschottländischen Proben auf beginnende Verwitterung bezogen werden kann, da das Mineral von Bergen Hill vollkommen frisch ist. — Auch die Bedingungen des Wasserverlustes untersuchte Howe an den neuschottländischen Varietäten und fand, daſs dieselben so ziemlich bei *allen* Temperaturen constante Gewichte annahmen. Er fand einen Verlust

über Schwefelsäure :	bei 100°	115 bis 120°	160 bis 180°	200 bis 210°	250°
4 Proc.	7·65	8·82	17·02	19·42	20·40.

In der Rothgluth entwich sämmtliches Wasser unter Zurücklassung eines zusammengesinterten, doch nicht vollständig geschmolzenen Pulvers. — Winkelmessungen ergaben nur unbedeutende Abweichungen von den allgemein angenommenen Werthen.

H. How (2) fand in einem *Stilbit* von Annapolis County, Neu-Schottland :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
57·82	17·28	7·57	2·10	16·52	100·79.

Derselbe untersuchte ferner zweierlei zeolithische Massen, welche mit Grünerde überzogen langgestreckte cylindrische Körper von ungefähr 5 cm Durchmesser im Trapp von Neu-Schottland bilden, jedenfalls Ausfüllungen ehemaliger Dampfcanäle :

(1) Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl., 626. — (2) Phil. Mag. [5] 1, 134; Jahrb. Min. 1876, 559.

Diese Kohlenwasserstoffe können nach Ihm theilweise durch trockene Destillation unmittelbar aus den Kohlen entstanden sein, theilweise mittelbar aus den sogen. Fundamentalkohlenwasserstoffen: dem Acetylen, dem Aethylen, dem Methyl und Formen (CH_4), die mit dem Wasserstoff ein von der herrschenden Temperatur abhängiges Gleichgewichtssystem bilden.

W. Dittmar (1) suchte auf Veranlassung der von Berthelot über die Zusammensetzung des Leuchtgases veröffentlichten Resultate (siehe oben) die relativen *Aethylen- und Benzolmengen im Leuchtgas* zu bestimmen, will aber im Gegensatze zu Berthelot und in Uebereinstimmung mit Bunsen, Landolt und Anderen gefunden haben, dafs das Leuchtgas nur sehr geringe Mengen von Benzol, und von schweren Kohlenwasserstoffen fast ausschliefslich das Aethylen enthält. Er zeigte, dafs die aus dem Leuchtgas mit Brom abgeschiedenen flüssigen Bromide durch alkoholische Kalilauge fast vollständig zersetzt wurden, dafs dieselben also nur zum kleinsten Theil aus dem gegen Kalilauge widerstandsfähigen Benzolbromid bestehen konnten. Zugleich aber beobachtete Er, dafs selbst geringe Mengen von Benzol für die Leuchtkraft des Gases von entscheidenderem Einflufs sind als das Aethylen; denn ein Gemenge von 3 Vol. Aethylen mit 3 Vol. Wasserstoffgas verbrennt ohne zu leuchten, während Wasserstoffgas, erfüllt von nur 3 Proc. Benzoldampf, mit glänzend leuchtender Flamme verbrennt.

A. Vérigo (2) hat in dem *Leuchtgas* von Odessa auf 100 engl. Cubikfufs Gas etwa 2 g Schwefel gefunden. Er vermochte in einem mit solchem Gas erleuchteten Zimmer nach 10 Minuten schon in den oberen Partieen mit Hülfe von Papierstreifen, die mit Kaliumjodat und Stärkekleister getränkt waren, schweflige Säure nachzuweisen, die allmählich auch nach dem Boden hin sich verbreitete. Ein etwa 450 g schweres Bündel von Baumwollfäden in trockenem Zustande der Einwirkung dieser Luft aus-

(1) Chem. News **24**, 145. — (2) Compt. rend. **82**, 990; Monit. scientif. [3] **6**, 1086.

gesetzt, zeigte sich beim Auswaschen stark schwefelsäurehaltig. Auch an Metalltheilen von Lampen, die in mit solchem Gas erleuchteten Magazinen aufbewahrt waren, beobachtete Er oxydische Ueberzüge, bestehend aus Zinkvitriol. — Berthelot bemerkt dazu (1), daſs, so leicht es auch sei, dem Gas den Schwefelwasserstoff zu entziehen, bis jetzt es in der Industrie nicht gelänge, den in Form von Schwefelkohlenstoff und dessen Analogen im Leuchtgas enthaltenen Schwefel abzuscheiden.

A. Wagner machte Mittheilung (2) über die *Explosionsgrenzen von Gemengen brennbarer Gase* mit Sauerstoff und Luft. Er findet dieselben verschieden, je nachdem die Entzündung mit einem glühenden Platindraht, durch den Funken eines Ruhmkorff'schen Apparates, oder mit Hülfe eines kleineren Funkeninductors bewirkt wird. Die folgende Tabelle enthält einige der gewonnenen Resultate :

Entzündungsmittel : Glühender Platindraht.

Volumverhältniſs		Auf je 1 Volum des brennbaren Gases trifft Sauerstoff	Resultate	Bemerkungen
Brennbares Gas	Sauerstoff			
		Wasserstoff :		
91	9	0·099	Explosion	Erst nach längerem Glühen untere Explosionsgrenze.
14	86	6·143	Explosion	Obere Grenze.
		Kohlenoxyd :		
93	7	0·075	Explosion	Untere Grenze.
23	77	3·347	Explosion	Obere Grenze.
		Grubengas :		
53	47	0·887	Explosion	Untere Grenze.
9	91	10·111	Explosion	Obere Grenze.
		Aethylen :		
77	23	0·297	Explosion	Untere Grenze.
3·44	96·56	28·072	SchwacheExplos.	Obere Grenze.

(1) Compt. rend. 82, 992. — (2) Bayerisches Industrie- und Gewerbeblatt 1876, 186.

Derselbe macht ferner die interessante Wahrnehmung, dafs die durch v. Meyer (1) beobachtete Abscheidung von Kohlenstoff bei der Verbrennung eines Aethylen- und Sauerstoffgemenges nur dann entsteht, wenn die Gase bei der Explosion an der Ausdehnung verhindert werden und ein starker Druck sich ausbildet. Ein Gemisch aus 54 bis 56 Thl. Grubengas mit 46 bis 44 Thl. Sauerstoff besafs die Fähigkeit, einen glühenden Platindraht durch langsame locale Verbrennung im Glühen zu erhalten, ohne die übrige Gasmasse zur Explosion zu bringen. Die Bildung von Aldehyd und höheren kohlenstoffhaltigen Säuren konnte bei diesem Procefs nicht nachgewiesen werden. Wagner giebt aufserdem noch sehr ausführliche Tabellen über die Entzündungsgrenzen verschiedener Gasgemische mit atmosphärischer Luft und findet unter Anderm die untere Explosionsgrenze für Leuchtgas, wenn ein Volumen desselben mit 4 Volumen Luft gemischt ist, die obere Explosionsgrenze für ein Gemenge von 1 Vol. Leuchtgas mit 14 Vol. Luft. Diese Gemische werden von einem schwachen Inductionsfunken und einem glühenden Platindraht gleich gut entzündet.

Derselbe beschreibt (2) einen Apparat, welcher ähnlich dem von Bunsen (3) schon angegebenen den Zweck hat, das *spec. Gewicht des Leuchtgases* durch seine Ausflufsgeschwindigkeit zu bestimmen und zwar genügen zur Ausführung des Versuchs schon relativ geringe Gasmengen. Es besteht dieser Apparat aus einer U förmig gebogenen Glasröhre von circa 25 mm Durchmesser; der eine längere Schenkel besitzt 1 m, der kürzere $^1/_2$ m Höhe. An der tiefsten Stelle des längeren Schenkels, in der Nähe der Krümmung, befindet sich ein mit Hahn und Kautschukschlauch versehener Rohransatz. Das obere Ende des kurzen Schenkels ist zu einer mit einem Hahn versehenen, 7 mm weiten Röhre ausgezogen und durch einen dicht aufgekitteten Messingaufsatz mit feiner Ausströmungsöffnung geschlossen. Zum Gebrauch wird der Apparat in beiden Schenkeln mit Wasser

(1) Jahresber. f. 1874, 54. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 189. — (3) Dessen „gasometrische Methoden“.

gefüllt bis zur Höhe der feinen Ausströmungsöffnung des kürzeren Schenkels. Mittelst Verbinden dieses mit einem Gasbehälter und Oeffnen des unteren Ansatzrohres füllt man den kürzeren Schenkel fast vollständig mit Gas, gießt sodann das ausgeflossene Wasser wieder in den längeren Schenkel zurück und öffnet den Messingaufsatz. Die Ausflußgeschwindigkeit wird durch eine Secundenuhr und das spec. Gew. nach der üblichen Berechnung festgestellt.

Derselbe (1) zeigt, daß der von Schilling (2) zur *Bestimmung des spec. Gewichtes* von *Leuchtgas* angegebene Apparat wenig zuverlässige Resultate giebt.

Guyard (3) untersuchte den *Gaskalk* einer Londoner Gasanstalt in frischem Zustande und fand darin :

Kalkhydrat	15·10	Cyancalcium	0·25
Kohlens. Calcium	34·20	Schwefeleisen	0·55
Schwefels. Calcium	0·25	Freier Schwefel	4·30
Schwefligs. Calcium	1·50	Kieselsäure (Sand)	1·80
Schwefelcalcium	6·90	Thonerde	0·70
Calciumoxysulfid	3·20	Theer und Theeröle	0·25
Unterschwefligs. Calcium	11·80	Wasser	19·20.

F. Chandler macht (4) statistische Mittheilungen über *Petroleumproduction* und -export in Pennsylvanien von 1859 bis 1875.

B. Cornwall veröffentlichte (5) Untersuchungen über die Entzündungstemperatur und den Siedepunkt einer Reihe von *Petroleum*gemischen und gewinnt daraus im Anschluß an die Untersuchungen Chandler's über denselben Gegenstand Schlüsse auf den Grad der Feuersicherheit, den die verschiedenen Petroleumgemische gewähren können.

S. P. Sadtler hebt in einer Abhandlung (6) über das *pennsylvanische Petroleum* hervor, daß Eigenschaften und Zusammensetzung desselben wesentlich wechseln mit der geologischen

(1) Dingl. pol. J. 219, 92. — (2) Jahresber. f. 1860, 712. — (3) Dingl. pol. J. 221, 487. — (4) Am. Chemist 6, 251. — (5) Am. Chemist 6, 458. — (6) Am. Chemist 7, 181.

Schicht, der es entströmt, daher eine vergleichende Untersuchung nur dann zu Resultaten führen könne, wenn man die Oele der einzelnen Quellen unter genauer Berücksichtigung ihrer geologischen Verhältnisse analysirt.

Die angeführte Stelle (1) enthält statistische Mittheilungen über das Vorkommen und die Gewinnung von *Petroleum* in Rufsland.

A. Bourgougnon machte Mittheilung (2) über Zusammensetzung und Eigenschaften eines *pennsylvanischen Rohpetroleums*. Es bestand dasselbe aus :

Naphta von	0·700 spec. Gewicht,	17 Proc.
Benzol von	0·780 „ „	9 „
Brennöl von	0·783 „ „	64 „
Rückstand und Verlust		10 „

Das spec. Gew. des Rohöls betrug 0·7982 oder 46·5° Beaumé bei 15° C. Cleveland versorgt den Westen und einen grofsen Theil der östlichen Staaten mit Oel, Pittsburg den Süden und Südwesten und New-York die mittel- und südatlantischen Staaten. Der gröfste Theil von rohem Oel und Naphta geht nach Frankreich. Von raffinirtem Oel wird das meiste nach Bremen und Antwerpen exportirt. Geringere Quantitäten von Rückständen fanden in England bei der Leuchtgasbereitung Verwendung.

Von S. P. Sadtler (3) ist die Zusammensetzung des einigen *Petroleum*quellen West-Pennsylvaniens entströmten *Gases* ermittelt worden. Es wurden gefunden :

(1) Am. Chemist **7**, 63. — (2) Am. Chemist **7**, 81. — (3) Am. Chemist **7**, 97.

	Burns Gasquelle	Leechburger Gasquelle	Harvey-Quelle	Cherry Tree-Quelle
Kohlensäure	0·34	0·35	0·66	2·28
Kohlenoxyd	Spuren	0·26	Spuren	—
Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n})	—	0·56	—	—
Grubengas	75·44	89·65	80·11	60·27
Wasserstoff	6·10	4·79	13·50	22·50
Aethylwasserstoff (C_2H_6)	18·12	4·39	5·72	6·30
Propylwasserstoff (C_3H_8)	Spuren	Spuren	Spuren	—
Sauerstoff	—	—	—	0·83
Stickstoff	—	—	—	7·32.

A. Guillemare bespricht (1) die Ursachen, welche das Brennen gewöhnlichen *Harzöles* in den Lampen erschweren. Nachdem solches Oel mit alkalischem Wasser destillirt war, zeigte sich das mit den Wasserdämpfen übergegangene Product von einem Gehalt von 80 bis 90 Proc. Kohlenstoff in passend hergerichteten Lampen durchaus vollkommen brennbar; es entwickelte eine ruhige, intensiv leuchtende Flamme.

Fette, Harze, Theerproducte.

C. Estcourt (2) läfst zur exacten *Ermittelung des specifischen Gewichtes der Fette* den Glaskörper einer gewöhnlichen spec. Gew.-Waage in das geschmolzene Fett eintauchen; und bestimmt den Gewichtsverlust dieses Körpers, wenn das von einem Paraffinbad umgebene Fett für eine Minute eine constante Temperatur angenommen hat. Dieser Punkt war in dem angewandten Apparat bei 98° erreicht und zeigten die gewonnenen Resultate noch in der dritten Decimalen Uebereinstimmung.

(1) Compt. rend. 83, 600. — (2) Chem. News 34, 254.

Um eine ähnliche Auffassung für Humit und Chondrodit durchzuführen, greift Websky zu der Hypothese, Magnesium könne, besonders bei Gegenwart von Fluor, ein sechswerthiges Doppelatom constituiren und die Atomgruppen $Mg_3O_3Fl_2$ oder $Mg_3O_2Fl_4$ liefern. Eine Reihe von Chondrodit- und Humitanalysen führen dann ungezwungen zu



oder



worin m zwischen 5 und 10 schwankt und das Magnesium des zweiten Gliedes theilweise durch Eisen oder Aluminium vertreten sein kann. „Bei dem Humit vom Vesuv (II. Typus) scheint das Aluminium als Spinell und das Calcium als Flufsspath beigemengt zu sein.“ Die Chondrodit- und Humitanalysen werden in diesem Sinne berechnet, wobei es sich übrigens herausstellt, dafs die morphologisch unterscheidbaren Typen sich nicht auf verschiedene Verhältnisse zwischen Silicat und Oxyfluorid zurückführen lassen. — E. S. Dana (1) vervollständigt Seine Untersuchungen (2) über *Chondrodit* und findet, dafs wenigstens die Krystalle des zweiten Typus nach ihren optischen Eigenschaften nicht dem rhombischen, sondern dem monoklinen System angehören. — Nach C. Klein (3) sind die vesuvischen Krystalle des Chondrodits vom dritten Typus ebenfalls monoklin. — Auch A. Des Cloizeaux (4) schreibt aus optischen Gründen nur dem ersten Typus des *Humits* ein rhombisches Krystallsystem zu, dem zweiten und dritten Typus dagegen ein monoklines und zwar dem zweiten ein solches mit einem Prismenwinkel = 50°2′40″, dem dritten = 90°24′. Ausführliche Flächentabellen geben Uebersicht über die berechneten und gemessenen Winkel. Er schlägt vor, den Namen *Humit* für

(1) Sill. Am. J. [3] 11, 139; Jahrb. Min. 1876, 661. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1230. — (3) Jahrb. Min. 1876, 638. — (4) Phil. Mag. [5] 2, 286; Jahrb. Min. 1876, 640.

werden, 2 Stunden lang unter erhöhtem Druck bei einer Temperatur von etwa 315° zu behandeln.

Macdonald Graham bespricht (1) die Methoden, wie sie zur Gewinnung des in den schweren Theerölen gelöst enthaltenen *Anthracens* befolgt werden. Einige Fabrikanten suchen durch eine etwas kostspielige fractionirte Destillation das Anthracen von dem Oel abzuscheiden; Andere destilliren die Oele bis zur Coaksbildung und verarbeiten das letzte, Krystalle abscheidende Product auf Anthracen. Immer aber ist das so gewonnene Anthracen sehr geringwerthig, enthält höchstens 12 Proc. reines Anthracen und ist nur schwierig auf einen höheren Grad der Reinheit zu bringen. Graham will nun bessere Erfolge erzielt haben durch Unterbrechung der Destillation, sowie das Destillat beginnt feste Producte abzuscheiden. Die dann in der Retorte noch enthaltene flüssige schwarze Masse soll, wenn genügend erkaltet, in einen Wasserbehälter fliefsend, eine leicht weiter zu bearbeitende Masse liefern, von der entweder durch Lösung oder durch fractionirte Destillation das Oel zu scheiden ist. Graham will in dem schwarzen Destillationsrückstand 17 Proc. Anthracen gefunden haben. — Hierzu macht macht W. Stavely (2) eine Bemerkung.

John Moss (3) charakterisirte das von Amerika aus unter dem Namen „*Vaselin*“ und „*Cosmolin*“ in den Handel gebrachte Product, welches an Stelle der gewöhnlichen Fette technischen und medicinischen Zwecken dienen soll, als ein Gemenge sehr leicht schmelzbarer Paraffine, die man aus den Destillationsrückständen des Petroleums gewonnen hat. — Ueber die medicinischen Anwendungen des Vaselins machte Gerrard Mittheilung (4).

(1) Chem. News **32**, 99; Monit. scientif. [3] **6**, 526. — (2) Chem. News **32**, 138. — (3) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 623, 661. — (4) Pharm. J. Trans. [3] **6**, 624.

Pflanzen- und Thierfaser, Färberei.

Mitscherlich (1) sucht aus der Holzmasse reine *Cellulose* herzustellen durch Behandlung derselben mit einer wässerigen Lösung von schwefels. Kalk, dem etwas Gyps und nachher Salzsäure zugesetzt wurde. Man erhitzt das kleingeschnittene Holz in einem innen mit Kupfer überzogenen, geschlossenen Kessel mehrere Stunden auf 110° mit obiger Flüssigkeit. Es soll auf diese Weise die inkrustirende Substanz des Holzes nicht zerstört, sondern nur von der Cellulose getrennt und löslich gemacht werden. Nach der Kochung wird das Holz zwischen Walzen zerquetscht und wie üblich zu Papierbrei verarbeitet.

Th. Knösel bespricht (2) in einer längeren Abhandlung die Schwierigkeiten, mit welchen die *Cellulosefabrikation*, insbesondere durch mangelhafte Regeneration der Soda, zu kämpfen hatte. Zunächst empfiehlt Er, die Auslaugung des gekochten Holzstoffs in den bewährten Shank'schen Auslaugekästen vorzunehmen; die älteren, gleichzeitig zum Eindampfen und Calciniren der Lauge dienenden Flammöfen lassen eine nur sehr unvollkommene Ausnutzung der Heizgase zu, weil die Wärme aufnehmende Flüssigkeitsfläche, nach der tiefsten Stelle der geneigten Heerdsohle sich sammelnd, mit fortschreitender Concentration der Flüssigkeit kleiner wird. Knösel schlägt deshalb vor, solche ältere Oefen der Quere nach mit zwei Brücken zu durchziehen, so daſs die nach der Feuerbrücke hin geneigte Sohle gewissermaſsen in drei Etagen zerfällt und die Lauge von der oberen concentrirter in die zweite abflieſst, um von dieser nach der tiefsten Etage hin geschaufelt zu werden, woselbst sich die Calcination vollzieht; selbstverständlich erheischt eine rasche Verdampfung das stetige Umrühren der allmählich mit Krusten sich überdeckenden Lauge. Als noch zweckmäſsiger empfiehlt Derselbe den in der Zuckerindustrie zu ähnlichem

(1) Dingl. pol. J. **220**, 479, 564. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 257, 354.

Zweck verwandten Schlempekohlenofen. Ferner ist für die volle Wiedergewinnung der Soda eine rationell geleitete Auslaugung des Kalkschlammes wesentlich, und empfiehlt es sich zum Causticiren der Soda die verwandten Kalkmengen möglichst knapp zu halten. Zum Ansetzen neuer Laugen ist die Verwendung dünner Waschwässer von schwarzer Lauge zu verwerfen, weil sie, wenn auch scheinbar klar, stets harzs. Kalk suspendirt enthalten, der später durch Lauge nicht zersetzt wird und die Qualität des resultirenden Holzstoffs schädigt. Aus demselben Grunde ist auch die Verwendung von noch durch Kalk getrübter Lauge zu vermeiden. Auch alle zufälligen mechanischen Verunreinigungen des geschnittenen Holzes, wie Sand, Schlacke u. s. w., sind in einem Waschholländer mit Sandfängern zu beseitigen. Am verbreitetsten sind zur Zeit noch die horizontalen Kocher von Lee. Der Erfolg des Kochprocesses selbst hängt nach Knösel wesentlich von dem Mengenverhältniſs zwischen Holz und dem in der Lauge enthaltenen Natron ab. Es kann dasselbe sehr wohl bis zu 25 Proc. seines Natrongehaltes in Form von Natriumcarbonat enthalten, insofern dieses Salz das im Holze enthaltene Harz sehr wohl aufzunehmen vermag, während zur Lösung der inkrustirenden Substanzen allerdings ätzendes Natron erforderlich ist. Zu hohe Concencentration der Lauge sowohl wie auch Ueberschuſs derselben sind zu vermeiden, weil die Holzfaser dadurch theilweise zu Oxalsäure oxydirt, zum andern Theil kurz und brüchig wird und dadurch wesentlich ihren Werth zur Papierfabrikation einbüſst. Für die Erzeugung eines homogenen Holzstoffes ist die vorherige sorgfältige Zerkleinerung des Holzes auf einer Holzmühle erforderlich, denn nur dadurch wird eine spätere gleichförmige Einwirkung der Lauge gesichert. Das Trocknen des gekochten und gewaschenen Holzstoffs erschwert nach Knösel die spätere Bleichung desselben. Beim Kochproceſs tritt noch als Nebenproduct, namentlich bei Fichtenholz, *Kienöl* auf, das leicht zu gewinnen und mit Schwefelsäure zu reinigen ist. Zur Bleichung empfiehlt Derselbe, die Masse im Holländer mit Chlor-

kalk und sehr wenig Schwefelsäure zu behandeln. Um nun den noch immer gelblichen, von Eisen herrührenden Ton der Cellulose zu beseitigen, ist dieselbe mit etwas Salzsäure zu behandeln, wodurch sie die Weiſse von gebleichtem Leinen erreicht. Im Papier ist die Holzfaser ziemlich durchscheinend und nähert sich in dieser Eigenschaft dem Hanf. Die entsprechende Verfilzungsfähigkeit erlangt die Holzfaser, wenn sie selbst etwas von der Lauge angegriffen worden und die starren Zellenröhren zerrissen sind.

In Dingler's Journal (1) werden die Vorzüge des von A. Unger ausgebildeten *chemischen Holzstoffverfahrens* erörtert. Es wird nach demselben in einer Reihe stehender cylindrischer Kocher das zerschnittene Holz durch Aetznatronlösung unter 6 atm Druck einer graduell gesteigerten Auslaugung unterworfen. Die Cylinder sind derart unter sich verbunden, daſs die frische Lauge mit dem am weitesten ausgelaugten Holzstoff zuerst und erst wenn sie ziemlich erschöpft mit frischem in Contact kommt. Nach demselben Princip in demselben Apparat erfolgt die Auswaschung mit Wasser, so daſs keine verdünnten Waschwässer, noch auch die damit verbundenen Natronverluste entstehen. Das gewonnene Product soll durch ungefähr 6 Proc. guten Chlorkalks zu bleichen sein.

A. Lüdicke macht (2) Mittheilung über die Herstellung und Zugfestigkeit des *Pergamentpapieres*. Man behandelt in der Fabrik zu Helfenberg bei Dresden reines Baumwollpapier mit einem Gemisch von 9 bis $9^1/_2$ Thl. Schwefelsäure von 58 bis 60° B. und 1 Thl. Wasser, so daſs auf 100 kg Papier 500 kg der Mischung kommen. Die Einwirkungsdauer beträgt 3 Secunden bei einer Temperatur von nicht über 10°. Lüdicke gelangt in einer gemeinsam mit Menzel ausgeführten Untersuchung über die Aenderungen, welche das Papier hierbei in

(1) Dingl. pol. J. 219, 367. — (2) Dingl. pol. J. 220, 380.

der Dicke, dem spec. Gewicht, der Festigkeit, dem Wasser- und Aschengehalt erleidet, zu folgenden Ergebnissen. Die Dicke des Rohpapieres schwindet durch obige Behandlung um 34 bis 37 Proc., sein spec. Gewicht um 32 bis 43 Proc., seine Festigkeit um das 3 bis $4^1/_2$-fache; das Aufnahmevermögen für Wasser nimmt zu und der Aschengehalt ab.

H. S. Munroe machte (1) eingehende Mittheilung über die Herstellung und mannigfache Verwendungsweise des *japanesischen Papieres*. Es ist dasselbe sogenanntes Handpapier und wird bereitet aus dem Bast ein- bis vierjähriger Schöſslinge des Maulbeerbaumes. Uebrigens hat sich auch in Japan die europäische Papierfabrikation mit ihrem ganzen maschinellen Apparat bereits eingeführt und wird ein groſser Theil des dortigen Papierbedarfs durch diese schon gedeckt.

A. Ungerer (2) macht darauf aufmerksam, daſs die bei *der Holzextraction* als Nebenproduct auftretenden *ätherischen Oele* vielleicht eine rationellere Verwendung als zum Verbrennen finden könnten. — Die bei der Papierfabrikation aus dem Holz gewonnenen *Extractivstoffe* sollen Verwendung finden können als *Viehfutter*.

M. Faudel (3) unterwirft in einer Abhandlung über Cellulosefabrikation die in der *Papierfabrikation* dienenden Surrogate für Lumpen einer kritischen Besprechung und findet, daſs geschliffenes Holz nur brüchige Pappe liefert und selbst auch in geringem Zusatz zu Zeitungspapier dessen Werth als späteres Packpapier wesentlich beeinträchtigt; schon besser ist *Stroh* und noch weiter gehenden Anforderungen entspricht das *Espartogras*. Es wird dasselbe in England in Tausenden von Centnern verarbeitet, läſst sich aber für die Dauer nicht in den erforderlichen Massen beschaffen. Als ein in jeder Beziehung vorzügliches Material wird die auf chemischem Wege isolirte Faser der *Nadelhölzer* gerühmt; ziemlich lang und verfilzungsfähig,

(1) Am. Chemist **6**, 409. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 569. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 428.

übertrifft sie die Baumwollfaser bei weitem und eignet sich zur Herstellung fester und feinster Papiere. Ihrer Verwendung tritt gegenwärtig noch hemmend entgegen die Unvollkommenheit der Fabrikation, die theilweise begründet ist in dem raschen Temperaturwechsel der Kochgefässe, in denen bekanntlich das in kleine Stücke zerhackte Holz der mehrstündigen Einwirkung einer Natronlauge von 8 bis 12° B. unter einem Druck von 10 bis 14 atm bei 180° ausgesetzt wird. Das in England eingeführte Verfahren, diese Mifsstände durch Kochen mit unmittelbar in den Kessel einströmenden gespannten Dämpfen zu beseitigen, scheint bei uns an dem zu hohen Preis der bei dieser Methode erforderlichen concentrirteren Natronlauge zu scheitern. Die von Sinclair zu diesem Zweck benutzten Dampfgeneratoren, die überhitzten Dampf liefern, sollen die gleichen Reparaturkosten erfordern wie die mit freiem Feuer geheizten Kochkessel. Das Verfahren von Ungerer (siehe oben) entzieht sich, weil noch nicht erprobt, der Beurtheilung. — Eine zweite Schwierigkeit liegt für diese Fabrikation in dem mangelhaft functionirenden Verdampfungsapparate für die gebrauchte Lauge. Der Porion'sche Verdampfungsofen liefert zwar poröse, leicht weiter zu verarbeitende Soda, soll jedoch durch sein Rührwerk viel Lauge in die überziehende Feuerluft aufwirbeln, die dadurch für die Umgebung verderblich wird. Dieser Ofen consumirt für 100 kg Soda 200 kg Kohlen; einfache Flammöfen ohne Rührwerk erfordern dazu 300 kg. Ein Porionofen von 16·5 m Länge und 3 m Breite verdampft mit 4 Mann Bedienung in 24 Stunden 28 cbm Lauge, etwa 50 Ctr. Soda enthaltend. Von dem in die Kessel eingeführten Aetznatron sollen circa 70 Proc. wieder gewonnen werden; 5 Proc. bleiben im Kalkschlamm des Causticirungsprocesses, 5 im Holz und 20 gehen im Verdampfungsapparate verloren. Schliesslich wird noch aus den Betriebsergebnissen einer Fabrik die mit jungem und einer Fabrik die mit älterem Holze arbeitet, der Vorzug jüngeren Holzes für diese Fabrikation abgeleitet; es liefert eine Faser von heller Farbe, von seideartigem Ansehen, die zudem leicht zu bleichen ist.

L. Toussaint giebt (1) folgende Vorschrift zum *Bleichen von Baumwollgarn*. 100 kg Baumwolle werden 8 Stunden in einer aus 3 kg krystallisirter Soda und 1 kg gebranntem Kalk bereiteter Lauge gebaucht, nach dem Abwässern und Waschen 2 Stunden mit Chlorkalklösung und dann 20 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Es genügen 5 kg Chlorkalkpulver und 0·66 l Schwefelsäure. Darauf folgt sorgfältiges Waschen, wiederholtes Behandeln im lauwarmen Seifenbad und endlich das Schlichten, wozu für Zettelgarn 6 kg, für Schufsgarn 2 kg mit Ultramarin blau gefärbte Stärke per 100 kg genommen werden.

V. Tantin (2) theilt die in der Industrieschule zu Flers befolgte Vorschrift zum *Baumwollbleichen* mit. Man behandelt danach 100 kg Baumwollengarn 12 bis 14 Stunden lang in der Siedehitze mit sehr verdünnter Natronlauge und wäscht dann sorgfältig aus. Zur Bereitung der Chlorflüssigkeit trägt man in einen Steinbehälter, der 200 l Wasser mit 1 kg Schwefelsäure enthält, allmählich die klare Lösung von 5 kg 150procentigem Chlorkalk in 150 Liter Wasser ein. Wenn der Gyps nach etwa 3 Stunden sich abgeschieden, läfst man die 300 l Chlorflüssigkeit in die eigentlichen Chlorstände über das Baumwollgarn ausströmen, zieht die Flüssigkeit ab, um sie von neuem wieder auf das Garn ausströmen zu lassen. Nach einer solchen zweistündigen Circulation der Bleichflüssigkeit überläfst man die Baumwolle im Chlorbad 15 Stunden der Ruhe. Darauf folgt die Behandlung des Garns mit Salzsäure, von welcher man für 100 g 2 l anwendet, sie mit dem gebrauchten Chlorbad mischt und das Gemisch 2 Stunden lang über das Garn hinströmen läfst. Nachdem die Baumwolle 24 Stunden in der Säure gelegen, wird sie sorgfältigst gewaschen, zur Entfernung der letzten Spuren von Säure statt mit unterschwefligs. Natrium mit sehr schwachem Ammoniakwasser (auf 1000 Thl. Wasser 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0·923 spec. Gew.) behandelt, wiederholt gewaschen und ausgewunden.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 287. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 508.

H. Lebrun empfiehlt (1), zur *Conservirung leinener Zeuge und Garne* dieselben mit einer Abkochung von 1 kg guter Eichenlohe in 20 l Flufswasser in thönernen oder hölzernen Geschirren 48 Stunden lang heifs abzubrühen und zwar unter zeitweiligem Umrühren. Die Stoffe zeigen dann nach wiederholtem Ausringen und Waschen eine schwach lederartige Farbe und widerstehen den Wirkungen der Nässe weit länger als unpräparirte Zeuge. Auch Holz widersteht, wenn mit Gerbstofflösung behandelt, nach zehnjähriger Beobachtung Lebrun's vollkommen der Fäulnifs.

C. Birnbaum (2) fand in Servietten, die nach 1½ Jahren brüchig und leicht zerreifsbar geworden waren, 8 Proc. Asche, fast gänzlich aus Calciumcarbonat bestehend. Eingezogene Erkundigungen ergaben nun, dafs von manchen Hotelbesitzern, um gebrauchten Servietten das Ansehen von frischen zu geben, dieselben statt gewaschen, mit Kalkwasser befeuchtet und geprefst werden. Birnbaum zeigt nun durch eine 30 malige Ausführung dieser Procedur an einem Stück *Leinenzeug* eine der beobachteten genau entsprechende Aenderung der *Festigkeit*. Er führt diese Wirkung des Kalkwassers zurück theilweise auf seine ätzenden Eigenschaften, theilweise auf das mechanische Verschleifen der Faser durch entstehende Krystalle von Kalkhydrat und Calciumcarbonat.

C. Phuhl bespricht (3) in einer Reihe von Abhandlungen die Gewinnung und Verarbeitung der *Jutefaser* in sehr eingehender Weise.

M. Moore empfiehlt (4), um alten *Korken* das Aussehen von neuen zu geben, dieselben mit heifsem Wasser zu begiefsen, den folgenden Tag mehrmals zu waschen und sie dann auf einige Stunden in ein Gemisch von 15 Thl. heifsem Wasser und 1 Thl. Salzsäure einzutragen; schliefslich sind sie zu waschen und zu trocknen.

(1) Dingl. pol. J. **221**, 488. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 886. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 501; **222**, 84, 184, 198, 426, 578. — (4) Dingl. pol. J. **220**, 190.

Vilain und Comp. (1) bringen unter dem Namen „*Mycothanaton*" ein Mittel gegen den Hausschwamm in den Handel, das nach Jacobsen aus einer mit Kochsalz und Schwefelsäure versetzten Alaunlösung, nach Jegel aus einer mit Schwefelsäure versetzten und mit Lackmuslösung gefärbten Kochsalzlösung bestehen soll.

M. Ballo (2) fand das von J. Herrmann in Berlin als „*Mycothanaton*" in den Handel gebrachte Präparat bestehend aus 1·16 g Eisenoxyd und Thonerde, 1·47 g Kupferoxyd, 16·72 g Magnesia, 99·9 g Schwefelsäure und sehr viel Salzsäure im Liter. Selbstverständlich kann dieses Mittel seinem Zwecke unmöglich entsprechen, höchstens das damit behandelte Holz- und Mauerwerk schädigen.

Nach Mittheilungen von Fünk (3) haben die auf der Köln-Mindener und Hannover'schen Bahn angestellten Beobachtungen *imprägnirter Holzschwellen* zu folgenden Ergebnissen geführt. Es erforderten mit Chlorzink imprägnirte Kieferschwellen nach einem 20 jährigen Gebrauch eine Auswechselung von 31 Proc. Mit Kreosot imprägnirte Buchenschwellen nach 22 jährigem Gebrauch eine Auswechselung von 46 Proc. Nicht imprägnirte Eichenschwellen nach 17 jährigem Gebrauch eine Auswechselung von 49 Proc. Mit Chlorzink imprägnirte Eichenschwellen nach derselben Zeit eine Auswechselung von 20·7 Proc. — L. Huber veröffentlicht im Anschluſs hieran folgende Erfahrungen auf einer österreichischen Bahn. Es erforderten die Auswechselung bei nicht imprägnirten Eichenschwellen nach 12 Jahren 74·48 Proc., bei mit Chlorzink imprägnirten Schwellen nach 7 Jahren 3·29 Proc., bei mit Kreosotöl imprägnirten Eichenschwellen nach 6 Jahren 0·09 Proc., bei mit Chlorzink imprägnirten Kieferschwellen nach 7 Jahren 4·46 Proc. Auswechselung.

J. Delong (4) berichtet über günstige Erfolge, die Er mit dem von Pion vorgeschlagenen Verfahren zum *Bleichen von*

(1) Dingl. pol. J. 222, 96. — (2) Dingl. pol. J. 222, 284. — (3) Dingl. pol. J. 221, 186. — (4) Dingl. pol. J. 220, 287.

Wolle erzielt hat. Man trägt nach demselben schwefligs. Natrium in großen Krystallen in das Bleichbad ein, fügt Salzsäure und dann den Wollstoff zu. Noch rascher wird das Ziel erreicht durch eine 5 procentige Lösung von doppelt-schwefligs. Natrium mit 2 bis 3 Proc. des angewandten Salzes und der Salzsäure.

O. Braun (1) liefs sich ein Verfahren zum *Entfetten von Wolle* mit Aether patentiren. Es wird die Wolle, wenn ungewaschen, in einer Reihe von unter sich verbundenen Gefäfsen zunächst durch einen die ganze Gefäfsreihe durchfliefsenden Wasserstrom extrahirt und dann in einer Waschmaschine von dem gröfsten Theil des Schmutzes befreit. Man bringt nun die Wolle in die Aetherextractionsgefäfse, verdrängt das Wasser durch Spiritus und diesen durch Aether, der, wenn die Wolle entfettet, wieder durch Spiritus und dieser schliefslich durch Wasser verdrängt wird. Aus den Extractionsflüssigkeiten sollen dann Fett, Aether und Spiritus gewonnen werden.

J. Wiesner (2) untersuchte das Verhalten der verschiedenen Formen, in welchen die *vegetabilische* und *animalische Faser* auftritt, bei dem Procefs des *Carbonisirens* mit Schwefelsäure. Er fand, dafs verholzte Pflanzenfaser mit 1 bis 2 procentiger Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde lang behandelt und hierauf $^3/_4$ Stunden lang auf 45 bis 50° erwärmt brüchig wurde und sich bräunte. Reine Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) zeigte sich etwas widerstandsfähiger. Noch mehr Widerstand leistete Baumwolle, die erst bei 60° brüchig und bei 70 bis 72° braun wurde. Diese Versuche zeigen, dafs um Wolle von vegetabilischen Verunreinigungen zu befreien die Carbonisirung nicht bis zur Bräunung oder gar zur Verkohlung der Pflanzenstoffe zu führen ist. Es genügt zur Carbonisirung eine einstündige Behandlung der Wolle mit 2 bis 3 procentiger Schwefelsäure bei 50 bis 60°. Merkwürdigerweise zeigte das peridermatische Gewebe, wie Rinden, eine sehr viel gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelsäure. Das Verhalten der animalischen Faser, zuerst an Rofs-

(1) Dingl. pol. J. 220, 566. — (2) Dingl. pol. J. 220, 454.

haarfäden untersucht, ergab eine wesentliche Erhöhung der absoluten Festigkeit, wenn man die Faser mit 5 procentiger Schwefelsäure bei 60 bis 65° behandelte. Erst wenn eine mehr als 6 procentige Schwefelsäure angewandt wurde, resultirte eine Schwächung der Faserfestigkeit durch den Carbonisirungsprocefs. Gleiche Resultate ergaben ausgewählte Haare der Zackelwolle. Wiesner glaubt, diese Festigkeitszunahme auf das durch die Schwefelsäure bewirkte Quellen der Elementarorgane des Haars zurückführen zu müssen und stellt den ganzen Procefs, wie es scheint mit vollem Recht, in Parallele zu dem bei der Herstellung des Pergamentpapieres sich vollziehenden Hergang.

F. Knapp macht brieflich Mittheilung (1) über das *Gerben des Sohlleders.* Er kam durch Seine langjährigen Arbeiten über diesen Gegenstand auf ein Eisenoxydsalz, welcher sich für diesen Zweck besonders günstig erwies. Es ist durch eine Reihe von Versuchen, welche seit mehreren Jahren schon unter Seiner Leitung in einer Braunschweiger Gerberei durchgeführt werden, unzweifelhaft dargethan, dafs durch Eisengerbung ein dem Lohleder an Brauchbarkeit gleichstehendes Product zu erzielen ist. Der Procefs erfordert für die schwerste Haut, abgesehen vom Reinmachen, höchstens 8 Tage, dazu ein Material, von welchem 1 kg nur 24 Pf. kostet und sehr wenig Arbeit. Knapp stellt für die nächste Zeit eine ausführliche Mittheilung in Aussicht.

W. Eitner (2) zeigt durch Versuche, dafs die in England befolgte Methode zur *Enthaarung der Häute* mit gepulverter Holzkohle nichts anderes ist als eine Schwitze, bei der wie beim älteren Verfahren Fäulnifsbacterien auftreten, nur dafs hier beim Beginn des Processes die Kohle die riechenden Gase absorbirt. Er hält die Anwendung der Holzkohle zum Zweck der Enthaarung nicht für empfehlenswerth. Durch den Schwitzprocefs sowohl wie auch durch die Kothbeize kann die feine Hautfaser ohne Zerstörung ihres Inhalts isolirt werden, was für die Erzielung eines geschmeidigen Leders wichtig ist, während Kalk zur

(1) Dingl. pol. J. **230**, 381. — (2) Dingl. pol. J. **212**, 551.

Enthaarung verwandt die Faser häufig zersprengt und ihren Inhalt löst.

W. Eitner beschreibt in einer längeren Abhandlung (1) die Anwendungsweise des *Schwefelnatriums* in der Gerberei *als Enthaarungsmittel* für Häute.

A. Gélis reclamirt (2) die Priorität der Anwendung vorerwähnten Mittels in der Gerberei zu Gunsten von F. Boudet und Domminge. Beide haben im Jahre 1838 bereits ein Patent auf dieses Enthaarungsmittel genommen. Es findet dasselbe schon seit vielen Jahren in französischen Gerbereien Anwendung.

Nach Probus (3) wird amerikanisches und englisches *Sohlleder* aus sehr starkem Kalkäscher enthaart und dann rasch gegerbt, wodurch dasselbe schwammig und undicht wird. Um solches Leder aber scheinbar fest und verkäuflich zu machen, appretirt man mit ordinären Gummisorten, wodurch man Steifigkeit und Gewicht erzielt. Im Wasser dagegen löst sich das Appreturmittel (circa 30 Proc. der Masse) und schwammiges Leder bleibt zurück.

Zur *Conservirung grüner Häute* wird an Stelle von Kochsalz mit Carbolsäure ein Gemisch von Glycerin und Carbolsäure empfohlen (4). Damit behandelte Häute erhalten sich vollkommen weich und frisch und sind, wenn das Conservirungsmittel ausgewaschen ist, genau wie grüne Häute zu behandeln. Zum Geschmeidigmachen gegerbter Häute oder überhaupt als Lederschmiermittel ist Glycerin nicht zu verwenden.

Um die *Schweifsflecken*, die namentlich *im Lammleder* und nur selten im Ziegenleder vorkommen, zu vermeiden, empfiehlt (5) „Der Gerber“ die gerbstoffhaltigen Auszüge von Rinden, wie der Erlen- und Weidenrinden, nur in sehr verdünntem Zustande und vollkommen klar anzuwenden. Es soll mit ihnen nicht ausschliefslich die Grundfarbe erzeugt und eine dunklere Färbung

(1) Monit scientif. [3] **6**, 450. — (2) Monit. scientif. [3] **6**, 699. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 287. — (4) Dingl. pol. J. **222**, 286. — (5) Dingl. pol. J. **222**, 397.

nicht durch die leicht veränderlichen Beerensäfte bewirkt werden. Zweckmäſsig ist es, hartes Wasser anzuwenden, weil die Farben klarer und kräftiger werden, als mit weichem.

S. Sörensen (1) hat sich ein Verfahren patentiren lassen, wonach sich aus Lederabfällen *künstliches Leder* wieder herstellen läſst. Es werden die gereinigten Abfälle durch eine Maschine zu gleichartigen Fasern wieder zerschnitten, diese durch Behandlung mit Ammoniak in eine gallertartige Masse übergeführt, in Formen gepreſst oder zu Platten ausgewalzt und getrocknet. Um dem so entstehenden harten Product die erforderliche Elasticität zu geben, wird den künstlich erzeugten Lederfasern mit dem Ammoniakwasser Gummi zugemischt. Zu dem Zweck wird das Gummi zwischen kannelirten Walzen zerquetscht und gewaschen, getrocknet, in Stücke zerschnitten und in einer passenden Flüssigkeit aufgelöst. Dieses gelöste oder aufgeschwollene Gummi wird dann mit Ammoniakwasser gemischt und mit der Ledermasse in einer Knetmaschine zerrührt. Ist die Masse homogen geworden, um dann gewalzt, getrocknet und endlich noch einer Pressung (für Sohlen 550 atm) unterworfen zu werden. Schlieſslich giebt man dem Fabrikat durch eine entsprechende Appretur das Ansehen von natürlichem Leder.

Von Grut fils et Cie. werden *Stoffe* in den Handel gebracht, welche nach dem Verfahren von Fournaise (2) *wasserdicht* gemacht sind durch Behandlung mit einer aus Thonerde und Essigsäure hergestellten Lösung von 4 bis 5° B. Nachdem die Lösung eine Stunde auf die Stoffe eingewirkt, werden sie ausgewunden und vermuthlich in einem Dampfkasten behufs Entfernung der Essigsäure einer Temperatur von 110 bis 120° ausgesetzt. Diese Stoffe sollen nach dem Urtheil des Preisgerichtes vollkommen zweckentsprechend sein. Sie lassen kein Wasser durch, besitzen weiches Anfühlen und sollen namentlich die Transpiration nicht hindern.

(1) Dingl. pol. J. **221**, 486. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 569.

B. Terne beschreibt (1) die in Amerika mit allen Hülfsmitteln der Technik betriebene Fabrikation des *Leims*. Er behauptet zunächst, im Gegensatze zu Gintl (2), den schädlichen Einfluſs hochgespannter Dämpfe beim Kochen des Leims auf die Qualität desselben; nach Seinen (Terne's) Erfahrungen verliert Leim, mit Dampf von über 2 atm gekocht, die Fähigkeit, bei 0 Graden noch zu gelatiniren, und von diesem Gesichtspunkt geleitet, kocht man jetzt in allen gröſseren Leimfabriken die „Leimsuppe" in Vacuumpfannen ein, um so eine höhere Temperatur, welche die Qualität des Productes wesentlich beeinträchtigt, möglichst zu vermeiden. Als Rohmaterialien für Leim werden in den Vereinigten Staaten verarbeitet die Abgänge der Schlächtereien und der Gerbereien. Gewinnung von Knochenleim ist dort nur in ganz geringem Umfange möglich. Es exportiren die Schlächtereien der westlichen Handelsplätze jährlich eine Million Schweine. Die von diesen Schlächtereien gelieferten Abfälle ordnen sich nach ihrem Leimgehalt wie folgt : 1) Ochsenfüſse, 2) Schweinsfüſse, 3) Kalbs- und Schafsfüſse, 4) grüne Knochen, 5) Ochsen- und Schweinsköpfe. Dieſs Material wird durch eine Knochenbrechmaschine zerkleinert und die Waschmühlen von Schmuz und Blut befreit. Statt nun wie bisher zum Versieden der Masse zu schreiten, unterwirft Terne dieselbe einer Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure. Er vollzieht den Proceſs in einem mit Siebboden versehenen eisernen Cylinder, der sowohl durch direct einströmenden als auch indirecten Dampf zu heizen ist. Unter der Einwirkung der heiſsen schwefligen Säure lockern sich die leimgebenden Gewebe sehr stark auf und bleichen zugleich. Die folgende erste Abkochung ist daher unter vermindertem Druck und in kürzerer Zeit durchzuführen. Die vom Kochkessel kommende fettfreie „Suppe" passirt ein Knochenkohlefilter und gelangt zum Dickkochen in die Vacuumpfanne. Ist die erforderliche Consistenz erreicht, so wird der Leim entweder

(1) Dingl. pol. J. **221**, 251. — (2) In der Jahresber. f. 1874, 1206 erwähnten Abhandlung.

geschnitten oder, was Terne dringend empfiehlt, auf verzinnte Blech- und Glasplatten gegossen. Man erzielt so eine dichtere, gegen Temperaturwechsel widerstandsfähigere Masse, die zudem durch das raschere Auskühlen in den Formen gegen die Gefahr des Fermentirens geschützt ist. Man bewirkt die Kühlung zwischen 0 Graden und 5 Graden und wendet, um diese Temperatur zu erreichen, Eis an. Die Trocknung der gekühlten Leimplatten erfolgt nun entweder auf Netzen, oder man hängt sie, wie Terne vorschlägt, an Eisendrähten auf. Um durch den Winter arbeiten zu können, trocknet man in geschlossenen, mit Ventilatoren und passenden Luftzügen versehenen Häusern. Schliefslich erwähnt Derselbe eines neuerdings in Amerika patentirten Verfahrens zu Entfettung des Leimmaterials mittelst Benzol. Er erwartet von demselben eine gänzliche Umgestaltung der bisherigen Fabrikationsweisen.

Kathreiner führt (1) das *Rothwerden des Leims* auf Micrococcus prodigiosus zurück, dessen Anwesenheit durch mikroskopische Untersuchung der rothen Punkte des Leims und durch Ueberimpfen auf gekochte Kartoffel unzweifelhaft dargethan ward.

Ch. Lauth berichtet (2) über eine *neue Klasse von Farbstoffen*. Er erzeugt zunächst β-Phenylendiamin durch Reduction von Nitranilin (gewonnen aus Nitracetanilin) entweder mit Eisen und Essigsäure, oder aber mit Zinn und Salzsäure. In letzterem Falle erhält man eine Flüssigkeit, die, nachdem das Zinn durch Zink entfernt ist, unmittelbar zur Farbstoffbildung zu verwenden ist. Man erhitzt zu dem Zweck das gebildete β-Phenylendiamin mit seinem gleichen Gewichte Schwefel auf 150 bis 180°, wobei unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwickelung Thiobetaphenylendiamin sich bildet. Nachdem man die Masse mit verdünnter warmer Salzsäure gelöst und vom überschüssigen Schwefel abfiltrirt hat, erhält man eine Flüssigkeit, welche, mit oxydirenden Agentien behandelt, eine sehr schöne blauviolette Farbe liefert.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 95. — (2) Compt. rend. **82**, 1441; Monit. scientif. [3] **6**, 838; N. Arch. ph. nat. **57**, 171.

Derselbe beschreibt noch eine zweite, etwas kürzere Darstellung des Farbstoffes. Dieses neue Violett färbt in sehr reinen Tönen, die bedeutend blauer sind, als die mit Pariser Violett zu erhaltenden und bewahrt seine Färbung auch bei künstlicher Beleuchtung. Der im trocknen Zustande dunkelgrüne Körper ist leicht krystallisirt zu erhalten, er ist leicht löslich in Wasser, ebenso in Alkohol und zeigt in alkoholischer Sodalösung ein prachtvolles Fuchsinroth. Die wässerige Lösung des Violetts mit Soda versetzt scheidet die Basis als braune Substanz ab. Auch Essigsäure und Salzsäure fällen das Violett aus seiner Lösung, um, im Ueberschufs zugesetzt, es wieder aufzulösen. Metallsalze bewirken violette Niederschläge. Chlorzink erzeugt einen voluminösen amaranthrothen Niederschlag; durch Chlornatrium wird das Violett aus seinen Lösungen abgeschieden und zugleich bei andauernder Einwirkung der Siedehitze verändert. Mit Tannin bildet der Farbstoff eine in Wasser unlösliche violette Verbindung. Reducirende Agentien entfärben das Violett sofort, oxydirende Agentien zerstören es sehr rasch. Lauth hat auch die Substitutionsproducte des Körpers untersucht und unter Anderem gefunden, dafs durch gesteigerten Eintritt von Methyl die Farbe allmählich von Blau zu Grün übergeht; es ist dasselbe von grofser Reinheit, in Wasser löslich und fixirt sich leicht auf der Faser. Pseudotoluidin und Toluidin selbst führen, wenn in derselben Weise wie β-Phenylendiamin behandelt, zu rothen resp. violetten Farbstoffen.

Th. Chateau giebt in einer Reihe sehr ausführlicher Abhandlungen (1) die Geschichte der Fabrikation des *Türkischroth*. — Der 5. Band des Berichtes der französischen Commission über die Wiener Weltausstellung enthält eine ausführliche geschichtliche Darstellung über die Fortschritte der Industrie der *künstlichen Farbmaterialien* von Wurtz. Der Bericht ist in ziemlich vollständigem Auszuge in den Moniteur scientifique (2) übergegangen.

(1) Monit. scientif. [3] 6, 7, 152, 301, 401, 500, 547, 786, 965, 1012. — (2) Monit. scientif. [3] 6, 211, 343.

P. Palmieri (1) hat *Farbmaterialien*, die in *Pompeji* aufgefunden sind, analysirt. Danach bestehen die unorganischen gelben Farbstoffe aus Gemengen von Ockerarten mit Gyps oder Thon. Die rothen Materialien sind gebrannte eisenhaltige Erden; in den grünen Farbstoffen sind Eisen- oder Kupferverbindungen gemengt mit Thon. Eine sehr haltbare hellrothe Farbe war ein organischer Stoff gemengt mit Thon.

V. Preston bringt (2) folgendes Verfahren zum *Schwarzfärben wollener Tuche* in Vorschlag. Es sollen 50 kg Tuch mit einer Lösung von 2 kg doppelt-chroms. Kalium, 1·5 kg rothem Weinstein, 3 kg Schwefelsäure in reinem Flufswasser eine Stunde lang in der Siedehitze behandelt werden. Die nun folgende Farbflotte gewinnt man durch zweistündige Auskochung von 35 kg Blauholz, 2 kg Rothholz und 1 kg Gelbholz, unter nachträglichem Zufügen von 2 kg schwefels. Indigo und $1^1/_2$ kg Schwefelsäure; mit dieser Flüssigkeit wird die Waare $1^1/_2$ Stunden lang gekocht, schliefslich gewaschen und getrocknet. So gefärbte Wolle soll nach der Behauptung Preston's der Säureprobe so gut widerstehen, wie solche, die in der Waidindigoküpe zuvor geblaut worden war. Sehr feine Waare soll nicht im Chrombad behandelt werden, sondern ist in je 110 kg mit einer Auflösung von 12 kg Eisenvitriol, 6 kg Kupfervitriol, 4 kg Weinstein unter Zusatz eines Absudes von 4 kg Gelbholz eine Stunde lang zu kochen. Schliefslich wird in einer Abkochung von 60 kg Blauholz ausgefärbt.

Schwamborn (3) bemerkt, dafs die *Laugen*, welche von *indigblauen Tüchern* herrühren, nur durch einen sehr grofsen Ueberschufs von Kalkmilch zu fällen sind, dafs dagegen die Fällung leicht erfolgt, wenn dem leimhaltigen Walkwasser eine gerbstoffhaltige Flüssigkeit, wie Knoppern- oder Sumach-Abkochung zugefügt wird.

C. Lix (4) läfst sich ein Verfahren zur *Reinigung von*

(1) Gazz. chim. ital. 1876, 39; Dingl. pol. J. **220**, 192. — (2) Dingl. pol. J. **222**, 96. — (3) Dingl. pol. J. **219**, 182. — (4) Dingl. pol. J. **219**, 182.

Wolle und Tüchern von vegetabilischen Stoffen patentiren. Es kommt dasselbe darauf zurück, die Stoffe in 3 bis 6 grädige Schwefelsäure, die mit Alaun, Kochsalz oder Borax versetzt ist (100 l verdünnter Säure, 500 g Alaun, 250 g Kochsalz und 50 g Borax), 1 bis 2 Stunden lang zu behandeln, die Flüssigkeit mit der Centrifuge auszuschleudern und den Stoff alsdann einer Temperatur von 100 bis 120° auszusetzen. Zur Entfernung der Säure ist derselbe $1^1/_2$ Stunden mit Wasser, 2 Stunden lang mit Walkererde, Soda und Kalk und schliefslich noch 1 Stunde lang mit Wasser zu behandeln. Stückfarbige, aufgesetzte und vielfarbige Stoffe werden, um die Farbe nicht anzugreifen, statt mit Schwefelsäure mit Chlorzink und Chlormanganlösung von 6° in derselben Weise behandelt.

J. Wagner und Witz (1) theilen ein Verfahren mit, *verdorbenes Albumin* mittelst Pepsin *zu regeneriren.* Bekanntlich wird Albuminlösung mit den in Wasser gelösten Farbstoffen gemengt und werden die zu bedruckenden Gewebe zunächst mit dieser Lösung getränkt, dann mit den löslichen oder unlöslichen Farbstoffen bedruckt und endlich der Wirkung von Wasserdampf ausgesetzt, wodurch das Albumin coagulirt und den Farbstoff bindet. Das Gelingen dieses Processes setzt aber voraus, dafs das angewandte Albumin frisch, völlig unverdorben gewesen sei, damit noch vor dem Tränken der Stoffe eine vollständige Lösung desselben möglich ist. Ein unlöslich gewordenes Albumin läfst sich nun durch kohlensaure und caustische Alkalien zwar lösen, verliert dagegen die für den Druckprocefs unerläfsliche Eigenschaft, im Dampfbad zu coaguliren. J. Wagner hat nun gefunden, dafs 350 bis 400 g unbrauchbar gewordenen Albumins in Berührung mit 30 g kalt gewaschenem Kälbermagen, der vertheilt in 1 l Wasser, dem zugleich 10 g concentrirte Salzsäure zugefügt sind, bei einer Temperatur von 37·5° in Lösung zu gehen vermag; diese Flüssigkeit, nach 25 bis 30-stündigem Stehen filtrirt und mit Ammoniak neutralisirt,

(1) Dingl. pol. J. **219**, 166.

besitzt wie die wässerige Lösung frischen Albumins die Fähigkeit, im Dampfbad zu coaguliren und vermag allen technischen Anforderungen zu entsprechen. — Witz hat gefunden, dafs Schweinsmagen, bei diesen Lösungsprocessen in Anwendung gebracht, noch energischer wirkt. Merkwürdigerweise coagulirt solches in Pepsin gelöstes Albumin nicht mit Essigsäure, wohingegen frische wässerige Albuminlösungen, im Gegensatz zu den üblichen Angaben, mit Essigsäure coaguliren. Wagner und Witz schlagen diese Wirkung des Pepsins auch vor, um beim Druck verdorbene Stoffe von dem durch coagulirtes Albumin eingeschlossenen Farbstoff zu befreien. Durch diefs Mittel ist auch Blutfibrin noch leichter in Lösung zu bringen, als durch Salzsäure, die, wie Bouchardat gefunden, für sich allein schon Fibrin zu lösen vermag.

J. Walz und M. Stilwell bestätigen (1) die von Lauth (2) gemachte Beobachtung, wonach der aus unterschwefligs. Natrium auf das Gewebe niedergeschlagene *Schwefel als Mordants* zu wirken vermag und untersuchen dessen Verhalten gegen Eosin. Sie befolgen die von Lauth gegebene Vorschrift zur Mordansirung von Wolle mit Schwefel, ersetzen bei der Färbung das Methylgrün dieser Vorschrift durch Eosin und erhalten Färbungen, die nur wenig verschieden sind von denen ohne Schwefel erzielten. Auch auf Alizarin und Purpurin wurde die Untersuchung ausgedehnt und gefunden, dafs der Schwefel für ersteres nicht, wohl aber für letzteres als Mordants dienen kann.

Im „Gerber" (3) wird zum *Orangefärben von Glacéleder* eine Abkochung von Zwiebelschalen empfohlen. Mit Weidenrinde liefert diese Abkochung besonders feurige lichte Farbentöne. Auch schwer zu färbende Leder soll sie mit Leichtigkeit angreifen und gleichmäfsig decken.

Aug. Abadie giebt (1) Vorschriften zu schwarzblauen, für *Packpapiere* geeigneten *Farben*. Diese Farben bestehen aus

(1) Chem. News **32**, 244; Am. Chemist **6**, 241. — (2) Jahresber. f. 1873, 1116. — (3) Gerber 1875, 256; Dingl. pol. J. **219**, 93. — (4) Dingl. pol. J. **221**, 391.

wechselnden Gemengen von Campecheholzextract, dem zuweilen noch Beinschwarz zugemischt wird.

Fr. Goppelsröder theilt (1) eine von Köchlin gemachte Beobachtung mit, wonach Baumwollstücke, welche mit *Indig* gefärbt, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, ausgewaschen und in feuchtem Zustand bei Winterkälte gefroren waren, besonders an den Kanten sich merklich entfärbt zeigten. Er führt auf Grund angestellter Versuche diese Erscheinung zurück auf die *Wirkung* des in der Atmosphäre vorhandenen *Ozons*. So wurde Anilinbraun auf Baumwolle durch ozonhaltige Luft in gelbes Orange, Fuchsinrosa, Hofmann'sches Blau und Violett, sowie rothes Korallin und Jodgrün ganz entfärbt, auch Lack von Farbhölzern und selbst türkisch Roth. Die Wirkung des Ozons blieb aber aus bei Abwesenheit von Wasser. Goppelsröder macht schliefslich den Vorschlag, manche Farben, wie Anilinschwarz u. s. w., unter Anwendung ozonisirter Luft rascher zur Entwickelung zu bringen und empfiehlt zur Erzeugung des Ozons in der Oxydationskammer die Gramme'sche Maschine.

Es wird über die Eigenschaften und Darstellungsweise des *Vanadins* und seiner Verbindungen berichtet (2), unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung desselben in der *Färberei* und Druckerei.

R. Wagner macht darauf aufmerksam (3), dafs *Resorcin*, seitdem man es fabrikmäfsig durch Schmelzen von Benzoldisulfosäure mit Kaliumhydroxyd darstellen könne, aufser für Gewinnung von Fluoresceïn und Eosin auch für die Erzeugung anderer *Farbstoffe* Interesse verdiene. So liefert eine mit Kupfersulfat versetzte Resorcinlösung auf Zusatz von Ammoniak, und zwar in solchen Mengen, dafs der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder auflöst, eine tiefschwarze Flüssigkeit, mit welcher Wolle und Seide schwarzgefärbt werden können.

(1) Dingl. pol. J. **219**, 540. — (2) Am. Chemist **7**, 57, 59. — (3) Dingl. pol. J. **220**, 96.

G. Witz (1) giebt in einer Tabelle Albumingehalt, entsprechende Aräometergrade und spec. Gew. von *Eieralbuminlösungen*.

Derselbe (2) macht Mittheilungen über *Consum* an *Eiern in Pariser Druckereien*. — Der Versuch, das theure *Eieralbumin* durch Caseïn und Kleber und auch durch Fischlaich zu ersetzen, hat keine befriedigenden Resultate ergeben; nur Blutalbumin hat sich als Ersatzmittel in gröfserem Mafsstabe da eingebürgert, wo es sich um die Erzeugung nicht ganz feiner Nuancen handelt. Es soll der jährliche Fleischconsum von je 6 Einwohnern einer grofsen Stadt die Production von je 1 kg *Blutalbumin* ermöglichen.

J. Philipp (3) hat das Verhältnifs, in welchem grünes und blaues *Ultramarin* zu einander stehen, zum Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung gemacht. Die Untersuchungsobjecte waren ein grünes und ein blaues (kieselarmes) Ultramarin von Marienberg. Beide besitzen grofse Reactionsfähigkeit und gleiche empirische Zusammensetzung; durch Säuren zersetzt liefern sie den Schwefel sogar in denselben Verbindungsformen. Zur *Analyse* des Ultramarins wurde dasselbe mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Kieselsäure mit eingemengtem Schwefel in einer Platinschale mit Flufssäure behandelt, diese verdunstet, der Rückstand gewogen und der Schwefel aus dem Gewichtsverlust ermittelt. Im Filtrat der Kieselsäure wurde der in Form von Schwefelsäure enthaltene Schwefel bestimmt. Eine andere Probe wurde durch Salzsäure unter Zufügung von Jodlösung zersetzt, ausgeschiedener Schwefel ($S\alpha + \beta$) und gebildete Schwefelsäure ($S\gamma$) wurden in derselben Weise wie vorher sowie der als Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd auftretende Schwefel endlich mit titrirten Lösungen von Jod und unterschwefligs. Natrium bestimmt. Die so gewonnenen 5 Gröfsen $S\alpha$, $S\beta$, $S(\alpha+\beta)$, $S\gamma$ und $S\gamma$, sind in

(1) Dingl. pol. J. **219**, 93. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 84. — (3) Ann. Chem. **184**, 132; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1109.

ihren relativen Werthen charakteristisch für das grüne und blaue Ultramarin und knüpft sich daran eine Reihe von Schlüssen, auf die wir verweisen müssen. — Um zu entscheiden, ob die im blauen Ultramarin enthaltenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels wesentlich für dasselbe sind, oder nicht, wurde blaues Ultramarin an der Luft bis zu partieller Verbrennung erhitzt, sorgfältigst ausgewaschen und die Schwefelsäure bestimmt; der gefundene Schwefelsäurebetrag war ein ziemlich hoher und ist deshalb Philipp geneigt, die im blauen Ultramarin enthaltene Schwefelsäure auf Rechnung einer durch zu weit getriebene Oxydation bewirkten partiellen Zerstörung des Ultramarins zu setzen. Die Versuche, dem Ultramarin durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr die Schwefelsauerstoffverbindungen zu entziehen, führten nicht zu befriedigenden Resultaten. — Den bisher bekannten Methoden zur Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues (Oxydation durch Erhitzen an der Luft, durch Schmelzen mit Kaliumchlorat, Rösten mit Schwefel, Erhitzen in einem Strom von Schwefeldioxyd oder Chlor, Abdampfen mit Salmiaklösung) fügt Er folgende neue hinzu : 1) wiederholtes Erhitzen mit Jod bei Luftzutritt; 2) Erhitzen mit Jodlösung auf 140 bis 160°; 3) Schmelzen mit Borsäure, auch wiederholtes Abdampfen mit Borsäurelösung; 4) Erhitzen mit Wasser auf 160°; 5) längeres Kochen mit Lösungen von verschiedenen Metallsalzen (Zink-, Cadmium-, Mangansulfat, Quecksilberchlorid; in einigen Fällen ist, um die Farbe wahrnehmbar zu machen, das gebildete Schwefelmetall zu entfernen). Philipp erklärt die gleichartige Wirkung dieser Reagentien dadurch, daſs sie alle dem grünen Ultramarin Schwefelnatrium entziehen und es dadurch in blaues überführen. Die Richtigkeit dieser Annahme vorausgesetzt, wird das bekannte Verhalten des blauen Ultramarins gegen Säuren nicht mehr, wie bisher vielfach geschehen, durch einen Gehalt desselben an Polysulfuret zu erklären sein; wohl aber wird dieses Verhalten seinen Erklärungsgrund finden in den Sauerstoffverbindungen des Schwefels, welche dem bei der Bildung des blauen Ultramarins stattfindenden Oxydationsproceſs

ihre Entstehung verdanken. Diese Ansicht wird bestätigt durch das Verhalten des grünen Ultramarins gegen Wasser in geschlossenem Rohr bei erhöhter Temperatur; das grüne Ultramarin wird blau, ändert seine empirische Zusammensetzung nicht, verhält sich aber gegen Säuren genau wie grünes, denn die Schwefelmengen $S\alpha$, $S\beta$, $S(\alpha+\beta)$, $S\gamma$ und $S\gamma_1$ bleiben dieselben. Auch das durch Behandlung mit Zinksulfat aus Ultramaringrün erzeugte Ultramarinblau zeigt dasselbe Verhalten. Beide Thatsachen weisen darauf hin, dafs das abweichende Verhalten des fabrikmäfsig hergestellten Ultramarinblaues in den bei der Oxydation accessorisch entstandenen Schwefelnatriumsauerstoffverbindungen begründet ist. Uebrigens wird bei der Einwirkung von Zinksulfat auf grünes Ultramarin gleichzeitig auch ein grofser Theil des Natriums durch Zink ersetzt und werden abgeschieden : Aluminiumhydroxyd, Zinkhydroxyd und Kieselsäure (durch Kali ausziehbar). Blaues Ultramarin verhält sich ebenso, die relativen Schwefelmengen sind aber dieselben geblieben. — Derselbe theilt schliefslich noch eine Reihe von Beobachtungen über das Verhalten des Ultramarins gegen verschiedene Metallsalze mit und stellt weitere Untersuchungen darüber in Aussicht.

C. Grünzweig und R. Hoffmann (1) bestätigen, veranlafst durch die E. Büchner'sche (2) Mittheilung über das Vorkommen von Quarzkrystallen im *Ultramarin*, ihre (3) Beobachtung über die krystallinische Beschaffenheit des künstlichen Ultramarins; auch H. Vogelsang findet das von Denselben ihm übersandte Präparat als zum grofsen Theil bestehend aus einfach brechenden, dem regulären System angehörenden Krystallen. — Knapp (4) findet nur einen sehr kleinen Theil der Masse von krystallinischer Beschaffenheit. Hoffmann (5) zeigt schliefslich auf Knapp's Einwendung gegen die Charakterisirung dieser grünen Kryställchen als Ultramarin, dafs die-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 864. — (2) Jahresber. f. 1874, 1116. — (3) Notizen für die Jury der Weltausstellung zu Wien 1873. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 867. — (5) Daselbst, 868.

selben beim Abbrennen mit Schwefel unter Beibehaltung ihrer Form in blaues Ultramarin übergehen.

A. Lehmann beansprucht (1) gegenüber Philipp (siehe S. 1192) die Priorität der Beobachtung, daſs blaues *Ultramarin* durch Erhitzen mit Natriumsulfat und Kohle in grünes übergeführt werden könne.

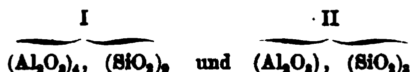
F. Fischer (2) bestätigt, im Gegensatz zu Büchner und Knapp (siehe S. 1193), die von L. Grünzweig und R. Hoffmann beobachtete *Krystallisationsfähigkeit des Ultramarins.* Er findet bei 866-facher Vergröſserung das Ultramarin bestehend aus 0·001 bis 0·002 mm groſsen, intensiv blau gefärbten, regelmäſsig sechsseitigen Krystallen. Diese Krystalle lösten sich, unterm Mikroskop mit verdünnter Salzsäure behandelt, unter Entfärbung und Gasentwickelung auf, während eine völlig amorphe Substanz zurückblieb. Fischer fand diese Krystalle in den Ultramarinproben der verschiedensten Fabriken; sie sind dagegen nicht mehr zu beobachten in weiſs gebranntem Ultramarin. Auch im violetten und rothen Ultramarin, welche Fischer für Oxydationsproducte des blauen hält, sind Krystalle nicht zu entdecken, dagegen fand Er in einem Ihm von Grünzweig und Hoffmann übersandten schwach grünlichen Product Krystalle von 2 bis 4 mal so groſsem Durchmesser, als im blauen Ultramarin. Er glaubt, daſs diese Krystalle beim Blaubrennen mit Schwefel in die kleineren sechsseitigen Kryställchen zerfallen.

C. Böttinger (3) gelangte durch eine Untersuchung über den Einfluſs der relativen Mengenverhältnisse von Kieselsäure und Thonerde auf die Bildung von *Ultramarin* zu dem Schluſs, daſs dieselben zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken können, ohne die Qualität des erzielten Productes wesentlich zu beeinträchtigen; doch ist dabei vorausgesetzt, daſs ein bestimmtes Verhältniſs zwischen Kieselsäure und Schwefel nicht unter-

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1876. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 562. — (3) Ann. Chem. **182**, 305.

schritten ist. Eine Reihe von Versuchen über den Einfluſs wechselnder Natron- und Schwefelmengen auf den Ultramarinproceſs lassen Böttinger schlieſsen, daſs das Ultramarin als das Endglied einer Reihe von molekularen Verbindungen aufzufassen sei, bestehend aus Aluminiumsilicat mit Natriumsilicat, dessen Sauerstoff theilweise durch Schwefel ersetzt ist. Endlich wird noch eine Reihe von beobachteten Zersetzungserscheinungen des Ultramarins mitgetheilt.

C. Fürstenau (1) macht Mittheilungen über *Ultramarinfabrikation*. Nach Seinen Ansichten ist das Ultramarin ein Thonerdenatronsilicat, dessen Sauerstoff theilweise durch Schwefel ersetzt ist (vergl. die vorhergehende Mittheilung). Das Verhältniſs der Schwefelverbindungen zu den resp. Sauerstoffverbindungen soll für die Färbekraft, die Art des Silicates für die Alaunhaltigkeit bestimmend sein. Er glaubt Klarheit sei in die Sache nur zu bringen auf dem Wege der Synthese. Seine Beobachtungen lassen Ihn vermuthen, daſs nur folgende Thonerdesilicate



$$\overbrace{(Al_2O_3)_4, (SiO_2)_9}^{I} \quad \text{und} \quad \overbrace{(Al_2O_3), (SiO_2)_3}^{II}$$

zur Ultramarinfabrikation geeignet seien. Sie lieferten, je nach der Behandlung mit Zwei- oder Fünffach-Schwefelnatrium Farben von folgenden Eigenschaften : Nr. I mit Na_2S_2 rein hellblau, aber wenig farbekräftig, Nr. I mit Na_2S_5 rein dunkelblau und sehr farbekräftig; beide Producte sind nicht alaunhaltig. Nr. II lieferte mit Na_2S_2 ein Product, das hellröthlich, etwas schmutzig und mit Na_2S_5 ein Product, welches dunkel violettblau, schön farbekräftig war; diese beiden Ultramarine sind alaunhaltig. Bei der Wahl des Kaolins ist darauf zu achten, daſs er kein unverwittertes Gestein mehr enthalte, weil sonst unreine Farben resultiren. Der Kieselsäuregehalt wird regulirt durch aufs Feinste gemahlenen und geschlemmten Quarz und geschlemmte Kieselguhr. Empirisch als zweckmäſsig befundene Mischungen

(1) Dingl. pol. J. 219, 269; Monit. scientif. [3] 6, 1039.

empfiehlt Fürstenau für blaue Waare Silicat I + $(Na_2CO_3)_4$ + 4 C + 7 S, und für röthliche, alaunhaltige, farbekräftige Sorten Silic. II + $[Na_2CO_3]_4$ + 8 Kohlenstoff + 16 Schwefel. Wenn bei der ersten Mischung die Soda durch Glaubersalz und Kohle (so dafs der Sauerstoff als Kohlenoxyd entweichen kann) ersetzt wird, so resultiren helle, wenig farbekräftige Producte. Nach Fürstenau's Erfahrungen ist weder in Flammöfen noch in Häfen durch einmaliges Brennen ein vollkommen blaues Product zu erzielen. Man wendet deshalb dreietagige Oefen an; die untere Etage dient zum Glühen, die beiden oberen zum Blaubrennen und Trocknen. Die 30 bis 35 Ctr. erreichende Ofenbeschickung erfordert 36 Stunden Schürzeit und 10 Tage zur Kühlung. — Nach einem anderen Verfahren wird das Grün unausgewaschen gemahlen, nach häufig wiederholtem Auskochen geschlämmt, getrocknet, gesiebt, endlich geröstet und dann mit den entstandenen Röstnebenproducten verpackt. Die Fabrikationsdauer in Flammöfen umfafst 35 Tage und resultiren in je 14 Tagen 15 Ctr. Blau. — Fürstenau bringt schliefslich, um in kürzerer Zeit ebenfalls mit Sicherheit ein reineres Product zu erzielen, ein Verfahren in Vorschlag, welches sich auf das Glühen in einem 64 bis 80 kg Mischung fassenden Hafenofen gründet. Dieser Ofen erheischt 8 Stunden Schürzeit und 2 Tage Kühlung, liefert 25 Ctr. Grün und diese 18·57 Ctr. Blau; er producirt in 14 Tagen 47 Ctr. Blau. Das im runden Ofen erhaltene Grün wird mit Schwefel, wie gewöhnlich, geröstet. Beim Auswaschen soll durch eine kleine Aenderung der überschüssige Salzgehalt wiedergewonnen werden, die Fabrikationsdauer beträgt 14 Tage.

E. Dollfus und Goppelsröder (1) haben auf Veranlassung der Société industrielle zu Mühlhausen eine Untersuchung der neuerdings in die Druckerei eingeführten *Ultramarin*varietäten, insbesondere des Violettes durchgeführt. Ihren Bericht über die Ergebnisse derselben leiten Sie ein mit einer

(1) Dingl. pol. J. **220**, 337, 431.

historischen Darstellung der bisher über das Ultramarin von Anderen veröffentlichten Arbeiten und der geltend gemachten Auffassungen über die Constitution desselben. Sie selbst befolgen im Wesentlichen den seiner Zeit von R. Hoffmann (1) mitgetheilten analytischen Untersuchungsmodus. Zur Oxydation des Schwefels im Ultramarin zersetzen sie dasselbe mit Brom und verdünnter Salzsäure und bestimmen dann Kieselsäure und Thonerde. Den „thonigen Rückstand" finden Sie bei den rein blauen Typen kaum halb so groſs als bei den röthlichblauen, bei den grünen ist er noch geringer. Das Wasser wurde bestimmt sowohl durch Trocknen der Substanz bei 120°, als auch nach der von Hoffmann gegebenen Vorschrift. Beide Methoden ergaben keine übereinstimmenden Resultate; nach dem ersten Verfahren wurde zu wenig, nach dem zweiten zu viel gefunden. Die Ultramarine entwickelten bei diesem Trockenproceſs flüchtige Producte und veränderten wesentlich ihr äuſseres Ansehen. — Dieselben theilen eine Reihe von Analysen der verschiedenen Ultramarinsorten mit und geben dann eine sehr ausführliche Beschreibung ihrer zahlreich angestellten qualitativen Versuche über die Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien auf grünes, blaues und violettes Ultramarin. Für die verschiedenen Verbindungsformen, in welchen der Schwefel bei der Zersetzung des Ultramarins auftritt, vermögen Sie keine bestimmten Gründe aus der Zusammensetzung des Ultramarins abzuleiten; es erscheint Ihnen am ungezwungensten, die Ultramarine als Thonerdenatronsilicate aufzufassen, deren Sauerstoff theilweise durch Schwefel ersetzt ist.

R. Lussy (2) untersuchte gleichfalls (siehe oben) Zusammensetzung und Eigenschaften des violetten *Ultramarins* und bestätigt dadurch im Allgemeinen die von Dollfus und Goppelsröder über denselben Gegenstand bereits gewonnenen Resultate. Seine Versuche beweisen indeſs, daſs das blaue Ultramarin sich gegen Alaunlösung in der Hitze widerstandsfähiger

(1) Notizen für die Jury der Weltausstellung in Wien 1873. — (2) Monit. scientif. [3] 6, 49.

als das violette verhält, während Dollfus und Goppelsröder, auf Ihre Experimente gestützt, entgegengesetzter Ansicht sind.

Guinet (1) will in dem gewöhnlichen Verfahren zur Herstellung des *Ultramarinblaues* den Schwefel durch Selen ersetzen, um dadurch braunes und purpurrothes *Ultramarin* zu erhalten; Tellur an Stelle des Schwefels soll zu grünem und gelbem Ultramarin führen.

F. Fischer untersuchte (2) mit Hülfe des Orsat'schen Apparates (3) die beim Ultramarinprocefs auftretenden Gase und ermittelte zugleich mit dem Siemens'schen Pyrometer (4) die für den *Ultramarin*procefs in Muffel- oder Tiegelöfen erforderliche Temperatur zu etwa 700°. Seine Gasanalysen ergeben, dafs bei Tiegelöfen schon innerhalb der ersten 10 Stunden fast die gesammte dem Procefs entsprechende schweflige Säure in den Rauchgasen auftritt. Es enthalten dieselben in dieser Periode circa 3 Proc., wohingegen die Verbrennungsgase der Muffelöfen während einer längeren Periode schweflige Säure höchstens im Betrage von $^1/_2$ Proc. enthalten. Diefs Verhältnifs bestätigt, dafs der Ultramarinprocefs in Tiegelöfen rascher als in Muffelöfen verläuft; auch erfolgt nach diesen Analysen in ersteren die Verbrennung mit sehr viel geringerem Luftüberschufs, als in letzteren. An eine Verwerthung der sehr verdünnten und unregelmäfsig entwickelten schwefligen Säure für den Bleikammerprocefs soll nicht wohl zu denken sein. Fischer beobachtet aufserdem in den Verbrennungsgasen einen Sauerstoffverlust von etwa 3 Proc. und glaubt, dafs, abgesehen von einer etwaigen Oxydation der schwefligen Säure, die Ultramarinmasse selbst während des Brennprocesses Sauerstoff absorbirt habe.

E. Allen (5) fand fünf von Ihm untersuchte Proben von *Chromgrün*, wie sie im Handel vorkommen, im Wesentlichen bestehend aus einem Gemenge von 30 bis 40 Proc. Berliner-

(1) Dingl. pol. J. **221**, 192. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 468. — (3) Aron, Jahresber. f. 1875, 1002. — (4) Jahresber. f. 1875, 49. — (5) Am. Chemist **7**, 47.

blau und 20 bis 40 Proc. chroms. Blei. Eine Probe enthielt sogar noch 30 Proc. Thonerde.

S. P. Sharples bemerkt (1) im Gegensatz zu einer irrthümlichen Angabe in mehreren Lehrbüchern, dafs Scheele'sches *Grün* durch kochendes Ammoniakwasser nicht zersetzt wird.

Niederstadt (2) beschreibt die Reaction eines in der *Musa Fehii* vorkommenden *Farbstoffes*. Es wird derselbe aus dem von jungen Pflanzen gewonnenen Saft als eine tief-blauviolette, in Wasser lösliche, neutral sich verhaltende Substanz abgeschieden. Der neue Farbstoff liefert mit Metallsalzlösungen Eisenoxyd, Thonerde, Zinnsalz, verschieden gefärbte Niederschläge. Er vermag alaunirte Baumwolle grau-violett, solche mit Zinnlösung präparirte glänzend violett zu färben; Seide in ähnlicher Weise bearbeitet gewinnt eine hellgraue Nuancirung.

Glanzmann berichtet (3) über Färbeversuche, die Er mit einem von dem Hause Poirrier unter dem Namen „*Cachou de Laval*“ in den Handel gebrachten Farbstoff angestellt hat. Es gehört dieser Körper in die Klasse der schwefelhaltigen organischen Farbstoffe von Croissant und Bretonnière (4) und scheint aus Sägespähnen hergestellt zu sein. 1 Thl. dieses Farbstoffs bildet mit 4 Thl. Wasser in der Wärme eine concentrirte, stark alkalische Lösung, aus der er durch Säuren und die meisten der Metallsalze als dunkelbraune Masse wieder niedergeschlagen wird. Obwohl nun dieser Farbstoff ohne Mordant und ohne Dämpfe die Baumwollfaser färbt und weder Licht, noch Säuren und Seifen die erzielte Farbe wesentlich schädigen, so ist sie doch zum Baumwolldruck nicht geeignet, denn einmal sind die Farbentöne sehr stumpf und sodann gegen Chlor in hohem Grade empfindlich. Für Garne dagegen und gewebte Waare, die scharf ausgesprochene Farben nicht

(1) Am. Chemist **7**, 48. — (2) Dingl. pol. J. **219**, 165. — (3) Dingl. pol. J. **221**, 473. — (4) Jahresber. f. 1875, 1171.

erheischen, bieten diese sogenannten Patentfarben durch ihre Billigkeit und zugleich einfache Arbeitsweise wesentliche Vortheile. Es genügt eine 15 Minuten lange Behandlung der Baumwolle mit der 75° warmen Farbstofflösung, Waschen mit Wasser, Auswinden, darauf folgende Behandlung im warmen Fixationsbad, nochmaliges Waschen und schliefsliches Trocknen der Waare. Glanzmann erhält besonders gute Resultate mit dem Dunkelcachou, erzielt in einem Bad von 50 g Farbstoff pro Liter und darauf folgendes Fixationsbad, bestehend aus 5 g saurem Kaliumchromat auf 1 l Wasser. 3 g Farbstoff pro Liter liefern, verbunden mit demselben Fixationsbade, ein helles Grau verbunden mit starkem Gelbstich. 10 g dieses Cachou de Laval in Lösung vermischt mit 20 g wirklichem Cachou und das Ganze auf 1000 cbcm verdünnt ertheilt dem Baumwollgarn, wenn es die Chromlösung passirt hat, eine kräftige dunkle Broncefarbe, die sich durch Lebhaftigkeit von dem durch Würfelcachou erzielten Braun auszeichnet. Wird diefs künstliche Cachou mit Rocou (Orleans) vermischt, so erhält der Cachouton einen starken Rothstich. Unter den Fixationsbädern liefert das Chrombad die dunkelsten Töne, Salpetersäure und salpeters. Eisen geben dem Grau mit essigs. Blei eine gelbe Schattirung. Durch Eisenvitriol mit Schwefelsäure von 1·014 spec. Gew., namentlich aber mit Kupfervitriolpassage resultirt ein bläuliches Grau, das sich vortrefflich als billiger Untergrund für Indigblau eignet. Es soll dadurch bei wesentlicher Indigersparnifs die Echtheit des erzielten Blaues nicht leiden. Es wird diese Farbe bereits für das Küpenblau von verschiedenen Firmen in flüssiger Form unter dem Namen „Indigoersatz“ verkauft. Behandelt man nach Mittheilung der deutschen Industriezeitung weifse Garne mit einer Lösung von salpeters. Eisen, bläut damit Blutlaugensalz, so kann man zuletzt unter Zugabe von „Indigoersatz“ ausfärben, oder auch, man setzt den gekühlten Garnen chemisch Blau und dann „Indigoersatz“ auf. Es folgen nun noch auf die Anwendung von „Indigoersatz“ basirte Recepte für ein sehr tiefes Kohlschwarz und ein sehr weiches Echtblauschwarz.

Willm und Girard (1) erhielten durch folgendes Verfahren aus dem *Diphenylamin* einen *blauen Farbstoff*. Durch 12-stündiges Erhitzen von 100 kg Diphenylamin mit 30 kg Ameisensäure auf 120 bis 160° und nachheriges Abdestilliren überschüssiger Ameisensäure stellt man zunächst reines Formodiphenylamin dar. 1 kg dieses Körpers wird 20 bis 24 Stunden lang mit 2 kg Oxalsäure auf 110 bis 120° erhitzt und dann in Benzol gegossen. Der hierin unlösliche Rückstand wird durch kochendes Wasser von anhängender Oxalsäure befreit, getrocknet und in starkem Weingeist gelöst. Diese Lösung mit schwacher Kalilauge erwärmt, filtrirt und mit Salzsäure versetzt scheidet den blauen Körper ab, der mit Wasser gewaschen und bei 40 bis 100° mit Schwefelsäure behandelt die Sulfosäure des ursprünglichen Farbstoffs liefert, die unmittelbar als Färbeflüssigkeit zu verwenden sei. Auch durch *Acetodiphenylamin* gelangt man zu diesem Farbstoff. Ferner sollen die correspondirenden Dinaphtylamine, sowie die an Stelle von Formyl und Acetyl, Methyl und Benzyl enthaltenden Triamine durch obigen Procefs zu blauem Farbstoff führen. Sogar schon Diphenylamin soll mit trockener Oxalsäure, Weinsäure u. s. w. erhitzt diese Farbstoffe bilden.

Nach einem amerikanischen Patent Fiorillo's (2) erhält man *Anilinbronzefarbe* durch Lösung von 10 Thl. Anilinroth und 5 Thl. Anilinpurpur (Methylviolett) in 100 Thl. 95 grädigem Alkohol und nachheriges 10 Minuten langes Kochen dieser Flüssigkeit mit 5 Thl. Benzoësäure, wodurch sich die grüne Farbe der Mischung in eine hellgoldene Bronzefarbe umwandelt. Diese Farbe, von hohem Glanze und grofser Dauer, haftet fest an Papier, Holz, Glas, Zinn, Porcellan, Leder u. s. w. Sie ist mit dem Pinsel aufzutragen und trocknet in wenigen Minuten.

J. Coquillion (3) zeigt durch Seine Untersuchungen über die Bildung des *Anilinschwarzes* (4) durch Elektrolyse der Ani-

(1) Dingl. pol. J. 221, 192. — (2) Dingl. pol. J. 221, 487. — (3) Compt. rend. 83, 228; Dingl. pol. J. 221, 68. — (4) Jahresber. f. 1875, 1180.

linsalze, wobei das Schwarz am positiven Pol auftritt, daſs die Bildung dieses Farbstoffes ohne Mitwirkung eines Metallsalzes entsteht; denn im Chlorstrom geglühte und in Salpetersäure ausgekochte Kohlenelektroden führten, in eine Anilinsalzlösung eingetaucht, zur Bildung des Anilinschwarzes. Nach Seinen Versuchen scheinen die Salze des Anilins mit organischen Säuren kein Schwarz zu liefern. Das Schwarz aus arsens. oder phosphors. Anilin bildet sich zwar viel langsamer als das aus salzs. und schwefels. Salz, löst sich aber wie dieſs in Schwefelsäure violett-roth und scheidet sich auf Zusatz von Wasser in grüngefärbten Flocken aus. Es scheint identisch zu sein mit dem Anilinschwarz der Färbereien, welches mit Schwefelsäure dieselben Reactionen liefert. Werden concentrirte Anilinsalzlösungen (Chlorid oder Sulfat) durch einen Strom von 2 Bunsen'schen Elementen elektrisirt, so scheidet sich das Schwarz nach 24 Stunden als eine breiartige Masse am positiven Pol ab.

A. Rosenstiehl meint (1) bezüglich der Arbeit von Coquillion (siehe oben), daſs man auf wässerigem Wege gebildetes *Anilinschwarz* streng unterscheiden müsse von dem beim Druckproceſs auf der Faser erzeugten. Anilinschwarz, wie es von Coquillion durch Einwirkung von elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff auf Anilinchlorhydrat mit Ausschluſs von Kupfer erzielt worden ist, hat Fritsche vor Jahren schon erhalten durch Mengung einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumchlorat. Auch vollkommen neutrale Anilinchlorhydratlösungen scheiden, wie Rosenstiehl gezeigt, unter dem mehrwöchentlichen Einfluſs atmosphärischen Sauerstoffs ein schönes Blauschwarz ab (2). Das nach der Vorschrift von Lightfoot (3) verwandte Gemenge zur Erzeugung von Schwarz enthält groſse Mengen löslichen Kupfersalzes. Dieselben sind dann später ersetzt von Lauth (4) durch das unlösliche Schwefelkupfer und

(1) Ann. chim. phys. [5] **8**, 561, 564; Bull. soc. chim. [2] **25**, 291; Am. Chemist **7**, 94; Chem. Centr. 1876, 457. — (2) Jahresber. f. 1865, 859, Anm. — (3) Jahresber. f. 1864, 819. — (4) Jahresber. f. 1864, 819.

Rosenstiehl selbst hat gezeigt, daſs nur einige $^{1}/_{1000}$ Thl. Kupfer für die Schwarzbildung erforderlich sind. Im Jahre 1871 ist diese Beobachtung von Lightfoot (1) bestätigt und zugleich von Ihm gezeigt worden, daſs Vanadium noch energischer in diesem Proceſs wirkt, wogegen Uran und Eisen schwächer als Kupfer wirken. Nach Rosenstiehl zersetzen die Verbindungen dieser Metalle, zunächst also die des Kupfers, das in dem Gemenge vorhandene Kaliumchlorat schon bei einer Temperatur von 30°, unter Bildung des bei diesen Verhältnissen äuſserst unbeständigen Kupferchlorates. Es führt dasselbe das Anilinchlorhydrat unter Sauerstoffabgabe in Anilinschwarz über. Das gleiche Ziel ist aber auch zu erreichen ohne Mitwirkung von Kupfer und eines Chlorates, wenn man die mit Anilinchlorhydrat imprägnirte Faser der Einwirkung von Ozon, Chlor, den Dämpfen chloriger und unterchloriger Säure aussetzt. Es sind dieſs Bedingungen, wie sie den von Coquillion und Anderen ermittelten Bildungsweisen von Anilinschwarz in Lösung vollkommen entsprechen. (Siehe diesen Bericht Guyard, über die Rolle der Kupfersalze bei der Anilinschwarzbildung.)

Fr. Goppelsröder (2) untersuchte die Wirkung des elektrischen Stromes auf die wässerigen Lösungen des Anilinchlorhydrates, -sulfates und -nitrates bei wechselnder Temperatur und Concentration (3). Er beobachtete an dem positiven Pol die Abscheidung eines grünen, gegen trockenes Ozon vollkommen widerstandsfähigen Körpers, der bei längerer Einwirkung des Stromes indigblau wird und ein Gemenge von verschiedenen Farbstoffen mit *Anilinschwarz* darstellt. Dieser Körper, der Reihe nach mit Wasser, Alkohol, Benzol und verdünnten Alkalien behandelt, führt zu einem ausgezeichneten krystallinischen Schwarz von metallischem Glanz. Die Substanz nimmt mit kochender Essigsäure behandelt eine grüne Farbe an, widersteht aber der Einwirkung oxydirender und reducirender Rea-

(1) Jahresber. f. 1872, 1076. — (2) Chem. News **33**, 78; Monit. scientif. [3] **6**, 336; Am. Chemist **6**, 335; dieser Bericht S. 702. — (3) Jahresber. f. 1875, 102.

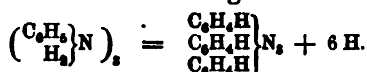
gentien, wird aber durch verdünnte Alkalien, wenn auch darin unlöslich, theilweise verändert, insofern Alkohol nun einen blauen Farbstoff auszuziehen vermag. Das ursprüngliche Schwarz, mit Alkohol unter erhöhtem Druck erhitzt, färbt denselben tief violett. In Schwefelsäure löst sich, je nach der Energie der Einwirkung, Violett, Blau oder Grün und scheidet sich aus dieser Lösung, wenn in Wasser gegossen, als grüne Substanz wieder ab. Wird die schwefels. Lösung längere Zeit erhitzt, so geht in das nachher zum Ausscheiden benutzte Wasser ein rosa gefärbter Körper in Lösung, der auf Zusatz von Ammoniak eine blaue Färbung mit gelber Fluorescenz annimmt. Das ausgeschiedene Grün selbst wird durch Ammoniak violett und unter Umständen schwarz, kann aber durch Essigsäure mit der ursprünglich grünen Farbe wieder abgeschieden werden. Für sich oder mit Natronkalk erhitzt zersetzt sich das Schwarz unter Entwickelung von Anilindampf. Die Schwärze dieses auf elektrolytischem Wege gewonnenen Schwarzes ist tiefer als die irgend eines nach anderen Verfahren erzeugten Anilinschwarzes.

R. Meyer (1) beobachtet bei der Einwirkung einer Lösung von übermangans. Kalium auf eine stark saure Lösung von Anilinsulfat die Bildung von *Anilinschwarz*. Der erhaltene grünschwarze Niederschlag zeigte ganz das Verhalten des gewöhnlichen Anilinschwarz; die Farbe ging unter der Einwirkung von Chlorkalklösung in blasses Rothbraun über. Das aus der sauren Lösung gefällte amorphe Pulver entwickelte beim Erhitzen aromatisch riechende Dämpfe, unter Aufblähen und Erzeugung einer glänzenden Kohle. Durch Behandlung mit Zinnchlorür verwandelt sich das Schwarz in Braun. In Schwefelsäure löst sich das Schwarz mit tiefblauschwarzer Farbe und läfst sich durch Wasser in der ursprünglichen Farbe wieder ausfällen.

R. Nietzki (2) untersuchte das nach der Vorschrift von A. Müller (3) dargestellte *Anilinschwarz*. Er erwärmte 20 g

(1) Dingl. pol. J. **221**, 70; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 141. — (2) Dingl. pol. J. **221**, 72; **222**, 592; Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 616, 1168. — (3) Jahresber. f. 1871, 1110.

Kaliumchlorat, 40 g Kupfersulfat, 16 g Chlorammonium und 40 g Anilinchlorhydrat mit 500 cbcm Wasser auf 60°. Das gewonnene Rohproduct, mit salzsäurehaltigem Alkohol wiederholt ausgekocht, stellt ein glanzloses dunkelgrünes Pulver dar. Es ist nach Rheineck (1) das Chlorhydrat einer Base und liefert, mit Alkalien behandelt, diese selbst als ein dunkles kupferglänzendes Pulver, welches für sich oder mit Natronkalk erhitzt reichlich Anilindämpfe entwickelt. Nietzki hält diefs Schwarz für identisch mit den von Coquillion und R. Meyer (S. 1201 u. 1204) dargestellten Producten. Zur Reinigung löst man das Chlorhydrat bei der Temperatur des Wasserbades in Anilin auf, wobei eine schön indigblaue Lösung resultirt, die mit Salzsäure übersättigt den gröfsten Theil des Körpers wieder abscheidet. Derselbe wurde getrocknet, nochmals mit Alkohol und schliefslich mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Nach den gewonnenen analytischen Daten des Productes enthielt dieses Anilinschwarz nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und interpretirt Er das Chlorhydrat als das einsäurige Salz eines Triamins, dem Er die Formel $C_{18}H_{15}N_3 . HCl$ giebt. Nietzki hält den Körper für isomer mit dem Azodiphenylblau von A. W. Hofmann und Geyger (2) und denkt ihn sich entstanden durch Condensation dreier Anilinmoleküle unter Austritt von sechs Atomen Wasserstoff nach folgendem Schema:



$$\left(\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right)_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_4H\\C_6H_4H\\C_6H_4H\end{matrix}\right\}N_3 + 6\,H.$$

Es ist hieraus zugleich ersichtlich, wie die mannigfaltigen Entstehungsweisen dieses Körpers lediglich auf einen Oxydationsprocefs zurückkommen, in welchem das leicht zersetzbare Kupferchlorat besonders energisch wirkt.

A. Guyard (3) macht Mittheilung über die Darstellung von *Anilinschwarz* unter Mitwirkung von Vanadinsalzen (4).

(1) Dingl. pol. J. **208**, 485. — (2) Jahresber. f. 1872, 678. — (3) Chem. News **32**, 70; Monit. scientif. [3] **6**, 355; Dingl. pol. J. **223**, 390; Bull. soc. chim. [2] **25**, 58; dieser Bericht S. 704. — (4) Lightfoot, Jahresber. f. 1872, 1076.

Er hat beobachtet, dafs wenn man in eine Lösung von 8 g Anilinchlorhydrat in 100 g Wasser 3·5 bis 4 g Kalium- resp. Natriumchlorat und etwa 1 cg Vanadinchlorür oder vanadins. Ammonium einträgt, die Flüssigkeit in wenigen Momenten dunkel wird und allmählich einen reichlichen Niederschlag von Anilinschwarz abscheidet. Nach etwa 48 Stunden ist die Reaction beendet und die ganze Masse in eine dicke Paste von Anilinschwarz umgewandelt. 1 Thl. Vanadinchlorür genügt schon, um 1000 Thl. Anilinchlorhydrat in Schwarz überzuführen, doch ist es zweckmäfsig, in der Praxis die Menge des Vanadinsalzes zu verdoppeln. Die auffallende Wirkung der Vanadinsalze hier führt Er zurück auf deren Fähigkeit, sehr leicht von dem niederen in den höheren Oxydationszustand und von diesem wieder zurück in den niederen überzugehen. Es zersetzt nach Ihm das Vanadinchlorür das Kaliumchlorat unter Bildung von Vanadinsäure und Entwickelung von sauerstoffärmeren Chlorverbindungen, die ihrerseits das Anilinsalz zu Anilinschwarz oxydiren. Ebenso giebt die Vanadinsäure ihren Sauerstoff an das Anilinsalz ab unter Uebergang in Vanadinoxyd. Diese Uebertragung des Sauerstoffs vom Kaliumchlorat auf das Anilinsalz erfolgt durch die Vermittelung der anwesenden geringen Menge von Vanadinsalz, so lange als überhaupt Anilin zur Oxydation zur Verfügung steht. In ähnlicher Weise vermögen nach Demselben alle Metallsalze, welche ihren Oxydationsgrad leicht nach aufwärts und abwärts zu wechseln vermögen, Anilinschwarz zu bilden. Eine Ausnahme bildet das Zinn, welches als Chlorür zugegen, die Bildung von Schwarz, selbst wenn Vanadinsalze angewandt werden, so lange hindert, bis es zu Zinnchlorid oxydirt ist. Höher oxydirte Verbindungen, wie die mangans., chroms., eisens. Alkalien und das zweifach-vanadins. Ammonium erzeugen aus dem Anilinchlorhydrat dem Anilinschwarz ähnliche Körper und zwar ohne Mitwirkung von Chloraten. Wolframs. und molybdäns. Alkalien sind bei diesem Procefs unwirksam. Die niederen Oxyde von Cer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Chrom vermögen bei Anwesenheit von Chloraten, wenn auch langsam, doch immerhin Anilinschwarz zu erzeugen, wirken aber

bei weitem energischer, wenn $^{1}/_{5000}$ Vanadinsalz ihnen zugefügt wird. Die niederen Oxyde von Uran, Wolfram und Molybdän liefern ein schönes Schwarz, die höheren Oxyde sind unwirksam. Nach den Vanadinverbindungen erweisen sich die des Kupfers zu diesem Procefs als am geeignetsten. Weder Kupfer noch Vanadin gehen in die Zusammensetzung des Anilinschwarzes über. Guyard untersucht die Wirkung der Alkalichlorate bei Anwesenheit von Vanadinsalzen auf Stärke, Dextrin und Hausenblase; sie liefern gelbe Substanzen, aber keine Farbstoffe. Campecheholzextract liefert eine prachtvolle gelbfärbende Substanz und Toluidinchlorhydrat geht unter denselben Verhältnissen in einen Farbstoff über, welcher der Seide Farbe und Glanz von Kupferbronze ertheilt. Um bei diesen Reactionen mit Kupfersalzen dasselbe Resultat wie mit Vanadinsalzen zu erzielen, ist von ersteren 1000 bis 1500 Mal mehr als von letzteren anzuwenden. Nach Demselben wird mit dem besten Erfolg unter Rücksicht auf diese Anilinschwarzbildung Vanadinsalz als empfindliches Reagens für Anilin und dieses umgekehrt zur Erkennung von Vanadinsalzen dienen können. Schliefslich erklärt Guyard auf Grund Seiner Beobachtungen das Anilinschwarz für entwässertes *Emeraldin*, dem das Wasser entzogen werden kann durch erhöhte Temperatur, sei diefs in der Atmosphäre, oder selbst in der Flüssigkeit, in der es sich gebildet. Emeraldin sowohl wie auch sein Anhydrid, das Anilinschwarz, werden beide durch Schwefelammonium leicht zerstört. Wird diefs Schwarz aus Handelsanilin erzeugt, so besteht es aus Emeraldin, *Mauveïn*, Violanilin und Toluidinbronze. Bei vollständiger Oxydation des Handelsanilins enthält das Schwarz nur das erste und das letzte dieser Producte, die durch Behandlung von Säuren, in denen das Emeraldin unlöslich ist, zu trennen sind. — In Bezug auf das Färbeverfahren mit dem Anilinschwarz sind die von Guyard gemachten Angaben durch Hommey (1) bestätigt. Es läfst sich nach Ihm die Wolle mit Hülfe von Vanadium-

(1) Dingl. pol. J. **222**, 390, 393; Am. Chemist **7**, 60.

salzen leichter und schöner anilinschwarz färben, als nach dem früheren Verfahren. Eine Färbeflotte, welche auf 100 g Wasser 80 g Anilinchlorhydrat, 40 g Kaliumchlorat, 0·1 g vanadins. Ammoniak und 5 bis 10 g Salzsäure enthält, vermag Wolle in 20 bis 30 Minuten schwarz zu färben. Selbst gemischte Gewebe lassen sich ohne besondere Vorbehandlung durch eine gemeinsame Operation auf diese Weise schwarz färben.

Nach den Erfahrungen von F. Gouillon (1) soll, wenn auf 1 l des Färbebades 5 mg Vanadiumsalz kommen, die Waare nach 24 Stunden bei einer Temperatur von 20° ein tiefes Schwarz annehmen. Für 100 kg Baumwollengarn eine Flotte von 150 l Wasser, 15 kg Anilinchlorhydrat, 5 kg Kaliumchlorat und 150 g einer Lösung von vanadins. Ammoniak, welche in 1 l Wasser 5 g dieses Salzes enthält. Die dem Bad entnommene, leicht ausgerungene Waare, verhängt bei 20° 24 bis 48 Stunden lang, wobei die Waare von Grün durch Dunkelviolett in Schwarz übergeht. Diefs Schwarz wird reiner durch eine schliefsliche Behandlung in einem schwachen Bad von saurem chroms. Kalium und darauffolgendes Kochen im Seifenbad.

G. Witz (2) beobachtete, dafs bei der Erzeugung von *Anilinschwarz zum Druck*, wo die Farbmaterialien die höchste Concentration besitzen, minimale Quantitäten von Vanadinsalz für die Schwarzbildung genügen. Kupferlösungen hat Derselbe bei diesem Procefs vollkommen eliminirt. Er verwendet Vanadinsalz $^{1}/_{100000}$ von dem Gewicht des Anilinsalzes. Beträchtlich gröfsere Mengen Vanadinsalz zerstören nachträglich das gebildete Druckschwarz. Die Farbe entwickelt sich, wenn die Stoffe 2 bis 3 Tage bei einer Temperatur von 25° der Luft ausgesetzt werden, vollkommen. Nach Witz ist das mit Vanadin unter Ausschlufs anderer Metalle erzielte Druckschwarz ein vorzügliches und der Druck ein scharfer; der chemische Angriff der Walzen ist gänzlich vermieden, die Oxydationsdauer ist leicht

(1) Dingl. pol. J. **222**, 398. — (2) Compt. rend. **83**, 348; Am. Chemist **7**, 61.

und sicher zu regieren, die verdickte Farbe läfst sich lange unverändert aufbewahren und endlich ist ihre Bereitung eine einfachere und billigere, als die bisher gebräuchliche.

In Entgegnung auf Higgin's (1) Prioritätsansprüche für Lightfoot (2) behauptet R. Pinkney (3), dafs von Ihm schon 1868 und 1869 erfolgreiche Versuche zur Herstellung von *Anilinschwarz* mit Vanadinsalzen u. s. w. gemacht worden seien.

A. Rosenstiehl macht Mittheilung (4) über die Wirkung der Säuren in der *Färberei mit Alizarin* und der ihm nahestehenden Farbstoffen. Er hat beobachtet, dafs Alizarin sowohl wie Purpurin lebhaftere Farben liefern, wenn dem Färbebad doppelt-kohlens. Kalk oder noch besser essigs. Kalk zugefügt wird. In beiden Fällen bildet sich auf dem eingeführten Stoff ein Kalklack, während Säure frei wird. Bei Anwendung von essigs. Kalk ist es selbst nicht nothwendig, das Bad zu erschöpfen; man kann färben auch bei überschüssigem Farbstoff und dann bei niederer Temperatur und kürzerer Zeit das Ziel erreichen.

R. Forster giebt (5) ein neues Verfahren zum *Färben mit künstlichem Alizarin*, welches darauf zurückkommt, Farbstoffe und Fettsäure gleichzeitig auf der Faser niederzuschlagen. Zu dem Zweck löst Er das Alizarin mit Hülfe von Seife in dem zum Färben bestimmten Wasser, neutralisirt mit Schwefelsäure und erhält dadurch ein inniges Gemenge von flockig abgeschiedenem Alizarin und Fettsäure, welches sich sehr leicht dem mit Thonerdemordant bedruckten Zeug anfärbt und lebhafte echte Farben liefert.

Nach F. de Lalande (6) soll man zur Gewinnung von *Purpurin* aus Alizarin : 1) 100 Thl. Alizarin mit 50 bis 100 Thl. trockener Arsensäure und 800 bis 100 Thl. Schwefelsäure von 66° B. so lange auf 120 bis 150° erhitzen, bis eine Probe mit

(1) Chem. News **32**, 86. — (2) Jahresber. f. 1864, 819. — (3) Chem. News **32**, 116. — (4) Compt. **82**, 86; Dingl. pol. J. **221**, 167; Am. Chemist **6**, 388; Ann. chim. phys. [5] **7**, 546; Bull. soc. chim. [2] **25**, 58. — (5) Dingl. pol. J. **219**, 539. — (6) Dingl. pol. J. **221**, 191.

verdünnter Natronlösung hochrothe Färbung zeigt; es soll dann die Masse, mit dem 20- bis 30fachen Volumen Wasser verdünnt, einige Zeit weiter erhitzt und dann filtrirt werden. Der ausgewaschene Rückstand ist dann zu Färbezwecken zu verwenden. 2) Die Arsensäure kann durch Antimonsäure ersetzt werden, es ist dann die Temperatur auf 200 bis 220° zu erhöhen. 3) Auch Zinnsäure kann zur Oxydation verwandt werden. 4) Ebenso Mangansuperoxyd oder 5) Salpetersäure; man trägt hier in die concentrirte Säure gepulvertes Alizarin ein. 6) Ist die Oxydation des in Wasser suspendirten Alizarins zu Purpurin zu bewirken durch Kaliumdichromat oder Bleioxyd, Kupfernitrat, Quecksilbernitrat, Eisenchloridlösung von 50° B. oder endlich Eisensulfat. 7) Kann man 100 bis 200 Thl. Alizarinpaste mit 10 Thl. Kupfersulfat, 2 Thl. Kaliumchlorat und 100 bis 500 Thl. Kieselsand zu einem Brei gemengt, durch mehrtägiges Erwärmen bei 30 bis 60° unter zeitweiligem Umrühren zu Purpurin oxydiren.

J. Wagner und Dépierre berichten (2) über ein Mittel, um echtes Dampfroth vor dem Einfluſs des Eisens zu bewahren. Das echte *Dampfroth*, welches auf Baumwolle mit Krappextract und künstlichem Alizarin gedruckt wird, nimmt leicht in Folge des Salpeter- und Essigsäuregehaltes des Mordants von den Stahlrakeln Eisen auf, von dem geringe Spuren hinreichen, das Roth fahl und trübe zu machen. Wagner versetzt nun zur Vermeidung dieses Miſsstandes das aufzudruckende Alizarinroth mit Sulfocyankalium und zwar etwa 20 g dieses Salzes zu 1 l Druckfarbe. — Dépierre bestätigt speciell den Erfolg dieses Verfahrens doch nur dann, wenn als Mordant nur salpetersaure, nicht essigs. Thonerde angewandt wurde. Derselbe empfiehlt schlieſslich, um den gleichen Zweck zu erreichen, dem Alizarinroth ein billiger zu beziehendes arsenigs. Salz zuzufügen, welches unlösliches arsenigs. Eisen erzeugend, die Bildung eines eisenhaltigen Farblacks verhindert.

(1) Dingl. pol. J. 220, 349.

Ch. Strobel (1) hat beobachtet, daß mit Krapp gefärbte Baumwollgewebe, welche 4 bis 5 Minuten der Einwirkung salpetrigs. Dämpfe ausgesetzt ein schönes Orange annehmen, welches widerstandsfähig gegen Seifenlösung ist. Dieser hier auf der Faser gebildete Farbstoff wird jetzt bereits von deutschen Fabriken als schönes feuriges *Alizarinorange* in den Handel gebracht

Steiner veröffentlicht (2) im Anschluß an die Entdeckung des *Alizarinorange* durch Strobel (siehe oben) ein Verfahren, um mit Krapproth gefärbten Mustern, welche zugleich Dunkelroth, Mittelroth und Rosa enthalten, dem letztern einen gelben Stich zu ertheilen. Zu dem Zweck werden die rosarothen und mittelrothen Partieen des Musters mit einer aus salpeters. Blei und Weinsäure bestehenden Farbe überdruckt, rasch bei 60° getrocknet und gewaschen. Das Rosa war dann fleischfarben, das Mittelroth orange geworden; die erzielten Farben sind echt.

Photographie.

J. Girard (3) beobachtete die *an photographischen Negativs* nach der Reduction häufig auftretenden *verschleierten Stellen* unter 800-facher Vergrößerung und fand den Schleier bestehend aus zusammenhängenden, kaum $^1/_{100}$ mm großen Krystallen von Silberjodür, wohingegen die normal vom Lichte beeinflußten Stellen von nicht krystallinischen körnigen Inkrustationen sich überdeckt zeigten.

Um die natürlichen Farben eines Objectes photographisch zu reproduciren, schlägt Ch. Cros vor (4), drei Negativs zu erzeugen, die man durch Einschieben von rothem, gelbem und blauem Glas zwischen Bild und Objectiv mit entsprechender Färbung gewinnen soll. Mit Hülfe dieser Negativs, welche in

(1) Dingl. pol. J. 220, 351. — (2) Dingl. pol. J. 222, 96. — (3) Compt. rend. 83, 630. — (4) Compt. rend. 82, 1514; 83, 135, 291.

rascher Folge vor der positiven Platte ihre Stelle wechseln, soll es dann gelingen, auf dieser ein dem Original in allen Farbennuancen entsprechendes positives Bild zu erzeugen.

E. Becquerel (1) macht in einer kurzen Mittheilung darauf aufmerksam, daſs die nach dem *Verfahren* von Cros (siehe oben) gewonnenen *photographischen* Negativs nur eine gröſsere oder geringere Transparenz, aber keineswegs die dem wirksamen Strahl entsprechenden Farben zeigen. Die positiven Bilder werden daher nicht die Farben des Objectes zeigen können. — Darauf folgen Bemerkungen von Cros (2) und wieder Gegenbemerkungen von Becquerel (3).

J. Girard macht Mittheilung (4) über die durch das Mikroskop zu erkennenden Veränderungen, welche die *photographische Collodiumschicht* in Folge ihrer Zusammensetzung durch die Einwirkung der Zeit und den photographischen Proceſs selbst in ihrer Textur erleidet. Bei 50-facher Vergröſserung zeigt alles Collodium, welches noch scharfe Abdrücke liefert, flüssige Kugeln von verändertem Aether; war derselbe zu alkoholhaltig, so gewährt die Collodiumschicht den Anblick eines Zellgewebes; enthielt der Aether dagegen zu viel Wasser, so werden die einzelnen Baumwollfasern als amorphe Flocken sichtbar. Zu dichtes Collodium erscheint als ein Gewebe von wellenförmigen Gefäſszellen und leidet unter dieser Unregelmäſsigkeit die Schärfe der erzeugten Bilder. Untersucht man die Collodiumplatte, wenn der Sensibilisationsproceſs in dem Silberbad noch nicht vollendet ist, so beobachtet man ölähnliche Flecken, erfüllt von Krystallgruppen und Streifen. Ist dagegen der Proceſs der Sensibilation beendet, so erscheint die Collodiumschicht homogen und compact, sie ist überdeckt von einem regelmäſsigen Netz.

In England benutzt man (5) seit längerer Zeit die Lichtempfindlichkeit der mit saurem chroms. Kalium getränkten Stoffe zur *Herstellung von effectvollen Druckmustern.* Man ex-

(1) Compt. rend. 83, 11. — (2) Daselbst, 291. — (3) Daselbst, 291. — (4) Compt. rend. 82, 786. — (5) Dingl. pol. J. 220, 192.

ponirt die entsprechend präparirten und mit durchbrochenem Muster bedeckten Stoffe dem zerstreuten Licht und bald tritt die Copie des Musters in einer blaſsrothen echten Farbe scharf hervor; die belichteten Flächen vermögen auſserdem Krapp, Blaugelbholz u. s. w. aus dem entsprechenden Bade auf sich niederzuschlagen.

Charles A. Pitkin (1) gab Anweisung über die *Wiedergewinnung* des bei den verschiedenen photographischen Processen verloren gehenden *Silbers.*

J. Schnauſs (2) machte Mittheilungen über den photographischen *Licht- und Pigmentdruck.* Die Grundlage zu diesem photographischen Verfahren bildet eine Lösung von Gelatine oder Eiweiſs, die mit wenig doppelt-chroms. Kali gemischt, auf Papier oder Glas aufgetragen und dann getrocknet wird. Durch die Belichtung einer so präparirten durchsichtigen Matrize verliert die Gelatingummi- oder Eiweiſschromatschicht ihre Löslichkeit in kaltem resp. warmem Wasser und bildet die Chromgelatine, wenn die beobachtete Platte mit warmem Wasser behandelt worden, ein mehr oder minder starkes Relief; es kann dasselbe auf mechanischem oder galvanoplastischem Wege abgeformt und zur Druckplatte vorgerichtet werden (Woodbury-Druck). Da die angefeuchtete Gelatinechromatschicht an den belichteten Stellen trocken bleibt, so nimmt sie nur an diesen übergewalzte fette Druckfarbe an (Lichtdruck nach Albert und Anderen). Die unlöslich gewordene Chromgelatine hält einen beigemengten unlöslichen Farbstoff an den belichteten Stellen fest, welcher die photographische Zeichnung bildet; es beruht darauf der Pigment- oder Kohledruck. Dieſs Verfahren eignet sich, wie der Silberdruck, zur Herstellung einer kleinen Anzahl von Copieen, dieselben sind aber im Gegensatz zu denen durch den Silberdruck erzielten unveränderlich an Licht und Luft. — Das Verfahren zur Erzielung solcher Abdrücke ist folgendes. Sogenanntes Pigmentpapier, das überzogen ist mit einer Mischung

(1) Am. Chemist 6, 283. — (2) Arch. Pharm. [3] 5, 430.

von Gelatine, fein zertheilter Kohle und etwas Carmin, auf kurze Zeit in eine verdünnte Lösung von Kaliumdichromat eingetaucht, erlangt nach dem Trocknen eine ungewöhnliche Lichtempfindlichkeit. Solches Papier, an Glasnegativs dicht angelegt, liefert, der Einwirkung des Lichtes genügend ausgesetzt, ein zunächst nicht sichtbares Bild. Man legt dieses exponirte Papier einige Secunden in kaltes Wasser und dann mit dem Pigment selbst auf eine Glasplatte, die vorher zuerst mit einer Wachsbenzinlösung und dann mit Collodium überzogen worden war. Mittelst eines Kautschukquetschers wird das Papier fest an das Collodiumhäutchen angeprefst und das Ganze in Wasser von 30° gelegt, wodurch sich das Papier von der Farbschicht ablöst, während diese am Collodium haften bleibt. Durch die fernere Einwirkung des warmen Wassers wird der lösliche Theil der Gelatine mit dem von ihm eingeschlossenen Farbstoff von der Platte entfernt und bleibt schliefslich ein durch den unlöslich gewordenen Gelatinetheil erzeugtes positives Transparentbild auf dem Glase zurück. Es wird dasselbe durch Alaunlösung gehärtet und getrocknet. Um nun das Gelatinebild vom Glas abzuziehen, wird sogenanntes Supportpapier, durch heifses Wasser erweicht, mit Hülfe eines Kautschukwischers fest gegen das Gelatinepapier angeprefst; ist das Ganze völlig getrocknet, so löst sich, in Folge der Nachgiebigkeit des zwischen dem Collodiumhäutchen und der Glasplatte befindlichen Wachsüberzugs, das Bild leicht vom Glase ab und zeigt dasselbe durch das anhaftende Collodium den schönsten Spiegelglanz. Der Pigmentdruck ist hiermit vollendet.

Schnaufs zeigte (1), dafs die als Ersatzmittel für Gelatine zum Lichtdruck vorgeschlagene „*Agar-Agar*“ (2) wegen zu schwieriger Löslichkeit im Wasser und stark reducirender Wirkung auf Silbersalze nicht wohl zu verwenden sein wird.

(1) Dingl. pol. J. **222**, 500. — (2) Jahresber. f. 1875, 801.

Mineralogie.

Allgemeines : Flüssigkeitseinschlüsse, Mikroskopie.

W. N. Hartley (1) untersuchte die *Flüssigkeitseinschlüsse* mehrerer Mineralien, namentlich die des Quarzes. Er betont den Vorzug, welchen die Aufsuchung des sogenannten kritischen Punktes behufs Erkennung der Natur der Flüssigkeitseinschlüsse vor anderen Untersuchungsmethoden (Bestimmung des Brechungsexponenten u. s. w.) hat, als einer Gröfse, welche von anderen, nur schwer zu controlirenden Nebenumständen (z. B. dem Druck) unabhängig ist. Zur Bestimmung des kritischen Punktes (Verschwinden des Tropfens im Hohlraum) taucht Er das Präparat in verschieden temperirtes Wasser ein und bringt es möglichst schnell unter das Mikroskop. So liefsen sich viele Einschlüsse als *Kohlensäureanhydrid* mit dem kritischen Punkte = 30·75 bis 31° bestimmen. Bei gewissen Einschlüssen des Sapphirs und Topases sank der Werth des kritischen Punktes um 2 bis 3°, eine Erscheinung, welche mit Andrews (2) auf gleichzeitige Anwesenheit eines nicht condensirbaren Gases gedeutet wird, am wahrscheinlichsten *Stickstoff*, der als Mineraleinschlufs bereits

Chem. Soc. J. 1876, 1, 137 und 1876, 2, 287. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 28.

von Davy nachgewiesen wurde. Umgekehrt fand Hartley eine Erhöhung (bis zu 33·7°) bei Quarz, was auf Beimengung eines Gases von geringerer Dampfspannung bei gleicher Temperatur schliefsen läfst. Die Annahme gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser als Ursache der Erhöhung des kritischen Punktes ist nicht thunlich, da dessen Spannung, die für CO_2 bei 28·3° = 70·39 Atmosphären ist, bei so niedriger Temperatur (31°) und so hohem Drucke (über 70 Atmosphären) faktisch gleich Null gesetzt werden mufs. Dagegen kann am ehesten *Chlorwasserstoff* angenommen werden, da dieser von Sorby und Hartley selbst schon als Einschlufs beobachtet wurde und da derselbe nach Davy und Faraday bei 10·6° im flüssigen Zustande eine Dampfspannung von nur 40 Atmosphären besitzt, während Kohlensäureanhydrid bei gleicher Temperatur 60 Atmosphären zeigt. — Beigefügt sind der Arbeit Hypothesen über die Bildung des Korunds, des Topases und des Diamanten.

F. Scharff (1) bespricht „die Selbstthätigkeit in ihrer Ausbildung gestörten, sowie im Berge zerbrochener und wieder ergänzter Krystalle".

H. Rosenbusch (2) beschreibt ein neues *Mikroskop* für mineralogische und petrographische Untersuchungen.

Elemente.

V. v. Zepharovich (3) bespricht sphenoïdische Krystalle und Zwillingsformen am *Schwefel* von Cianciana und Lercara in Sicilien. — Th. Fuchs (1) giebt eine von der Ansted's (2) wesentlich abweichende Beschreibung des *Schwefel*vorkommens von Kalamaki am Isthmus von Corinth. Nach Fuchs sind die schwefligen Exhalationen an Serpentin gebunden, der stark zer-

(1) Jahrb. Min. 1876, 24. — (2) Jahrb. Min. 1876, 504. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 561. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 54. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1136.

setzt an einzelnen Stellen nur noch aus einem mit Schwefel- und Gypskrystallen imprägnirten Kieselskelett besteht.

E. Cohen (1) bespricht die südafrikanischen *Diamanten*. Dieselben zeichnen sich unvortheilhaft durch häufige Fehler aus, theils Sprünge (cracks), theils Federn (flaws), theils Flecken (specks). Die letzteren erwiesen sich in allen der Beobachtung zugänglichen Fällen als Einschlüsse von Eisenglanz. Eine weitere, aber bis jetzt noch vollkommen unaufgeklärte Eigenheit besteht darin, daſs die Diamanten sehr häufig fehlerfrei den Gruben entnommen werden, bald aber Sprünge erhalten oder vollständig in kleine Bruchstücke zerfallen. — A. Sadebeck (2) erörtert, theilweise unter Benutzung des literarischen Nachlasses G. Rose's, die Krystallisation des *Diamanten*. Er hält denselben für holoëdrisch (da sich Unterschiede zwischen Formen 1. und 2. Stellung nicht finden) und die hemiëdrisch entwickelten Krystalle für abnorm gebildete, wie denn in Südafrika Krystalle vorkommen, welche an dem einen Ende holoëdrisch, an dem anderen hemiëdrisch entwickelt sind. Die Formen, welche wie zwei durch einander gewachsene tetraëdrische Krystalle aussehen und die Oktaëder mit eingekerbten Kanten (nach welchen beiden Vorkommnissen G. Rose das nur für hemiëdrische Formen mögliche Gesetz : Zwillingsaxe eine prismatische Axe, angenommen hatte) werden von Sadebeck aus den krystallotektonischen Verhältnissen des Diamanten erklärt. Der Diamant zeigt nämlich deutlich einen schaligen Bau, dessen einzelne Schalen zum Theil wenigstens seitlich von Oktaëderflächen begrenzt sind. Schneiden sich je zwei solcher in anstoſsenden Oktanten liegende Schalen in einspringenden Kanten, so entstehen die Oktaëder mit gekerbten Kanten, welche auch an unzweifelhaft holoëdrischen Species (Bleiglanz, Rothkupfererz) bekannt sind. Verjüngen sich die sich auflagernden Schalen, so entstehen durch Intermittenz Scheinflächen. Solche Scheinflächen

(1) Jahrb. Min. 1876, 752. — (2) Berl. Acad. Ber. 1876, 578; Jahrb. Min. 1877, 197; vgl. hierzu die Bemerkung Des Cloizeaux' in Jahrb. Min. 1877, 499.

sind auch die tetraëdrischen der sogenannten Durchwachsungszwillinge, da sie bei genauerer Betrachtung gestreift, geknickt, gekrümmt oder treppenartig entwickelt sind.

Terreil (1) analysirte ein magnetisches *Platin* von Nischne-Tagilsk, Ural, das sich nickelhaltig erwies :

Pt[1])	X[2])	Cu	Fe	Ni	FeO[3])	Cr_2O_3[3])	Al_2O_3[3])	SiO_2
81·02	3·33	3·14	8·18	0·75	1·01	1·75	0·37	0·13.

[1]) Mit Spuren von Iridium. — [2]) Osmiridium und in Königswasser unlösliche Platinmetalle. — [3]) Chromeisen.

Summe = 99·68. Außerdem Spuren von Silber, sowie von Magnesium-Eisen- und Aluminiumsilicaten.

G. vom Rath (2) bespricht die *Gold*krystalle von Vöröspatak, darunter die nadelförmigen Gestalten. Es sind diefs hexaëdrische Durchwachsungszwillinge, die nach einer Kante zwischen ∞O∞ und O linear gestreckt sind.

A. Sadebeck (3) beschreibt regelmäfsige Verwachsungen an Krystallen gediegenen *Kupfers* von der Grube Friedrichssegen in Nassau.

Bismuthide, Arseno-Sulfuride, Sulfuride.

W. Ramsay (4) beobachtete kleine metallischglänzende Krystalle, welche mit Quarz innig gemengt in einem Kalke unbekannten Fundorts eingebettet liegen. Beim Auflösen in verdünnter Salzsäure fällt ein graues Pulver, nach der mikroskopischen Untersuchung aus Quarz und den metallischen Krystallen bestehend, dessen Analyse die Werthe A und B ergab. Nach Abzug des Schwefels als FeS_2 und der Kieselsäure ergiebt sich die Zusammensetzung C, welche für (Ni, Co, Fe) zu (As, Bi) das Verhältnifs 0·278 : 0·794 oder 1 : 3 berechnen läfst, so dafs

(1) Bull. soc. chim. [2] **26**, 482. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 867. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 301. — (4) Chem. Soc. J. 1876, **1**, 153.

ein *wismuthhaltiger Tesseralkies* vorliegt. Zur Messung waren die Krystalle zu klein.

	Ni	Co	Fe	As	Bi	S	SiO_2	Summe
A (gef.)	3·93	6·92	0·62	31·58	25·97	0·23	30·43	99·68
B (gef.)	3·85	7·08	0·54	31·76	25·74	n. best.	30·41	99·38
C (corr.)	5·66	10·18	0·55	46·10	37·64	—	—	100·13.

Das specifische Gewicht, vom Gemenge genommen und nach Abzug einer abgeschätzten Menge Quarz corrigirt, wurde für den Tesseralkies = 7·55 gefunden.

J. Gamper (1) beschreibt Durchkreuzungszwillinge des *Arsenkieses* von Joachimsthal.

R. Helmhacker (2) giebt eine krystallographische Monographie des *Eisenkieses* von Waldenstein, Kärnthen, und ein Verzeichnifs aller am Eisenkies gefundenen Formen.

H. Thürach (3) beobachtete, dafs der *Molybdänglanz* stets Beimengungen von Molybdänsäure, molybdäns. Calcium, schwefels. Calcium, mitunter auch Eisen, Magnesium und Strontium enthält.

H. Laspeyres (4) nennt *Polydymit* ein neues Nickelerz, das vermuthlich von Grünau, Grafschaft Sayn-Altenkirchen, stammt. Es ist stark verunreinigt durch Eisenspath und Quarz, auf welchen Mineralien es aufsitzt, durch Einmengungen von Blende, ? Bleiglanz, Wismuthglanz, Gersdorffit, Ullmannit, ? Kupferkies, Millerit, Boulangerit, Nickelvitriol, Schwefel; die zwei letztgenannten Mineralien sind nachweisbar Zersetzungsproducte des Polydymits. Das Mineral bildet polysynthetische Zwillinge von Oktaëdern, ist nach $\infty O \infty$ unvollkommen spaltbar und hat bei 18·7° ein spec. Gew. = 4·808 bis 4·816. Behufs der Analyse wurde das Material theils mechanisch, theils durch Salzsäure, in der es sich unlöslich erwies, möglichst gereinigt. Es ergaben die Analysen :

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 354; Jahrb. Min. 1877, 204. — (2) Min. Mitth. 1876, 13; Jahrb. Min. 1876, 428. — (3) J. pr. Chem. [2] 14, 305. — (4) J. pr. Chem. [2] 14, 397; Jahrb. Min. 1876, 737; Jahrb. Min. 1877, 296 u. 297.

	Ni	Co	Fe	S	As	Sb	Summe
1. (gef.)	53·508	0·606	3·844	40·270	1·041	0·508	99·777
2. (gef.)	53·131		4·122	39·194	2·303	1·151	99·901.

Eine dritte Probe ergab 39·900 Proc. S.

Der Gehalt an As und Sb wird auf eingeschlossenen Gersdorffit und Ullmannit bezogen und unter dieser Annahme das Erzgemenge wie folgt berechnet :

	Gersdorffit	Ullmannit	Polydymit
1.	2·294	0·884	96·822
2.	5·070	2·001	92·929.

Diese Werthe in die obigen Gesammtanalysen eingeführt resultirt für reinen Polydymit folgende Zusammensetzung, welche von Laspeyres auf die unter 3 berechnete Formel Ni_4S_5 bezogen wird :

	Ni	Co	Fe	S
1. (corr.)	54·306	0·627	3·979	41·088
2. (corr.)	54·725		4·439	40·836
3. (ber.)	59·447	—	—	40·553.

Ferner macht Laspeyres darauf aufmerksam, daſs Liebe's *Beyrichit* (1) eine sehr ähnliche Zusammensetzung besitzt. Gegen eine Identificirung spricht einmal die Löslichkeit des Beyrichits in Salzsäure, sodann die Krystallform, die Liebe (2) auch nach wiederholter Untersuchung nicht für tesseral erklären kann. Die groſse Verwandtschaft, welche morphologischer Seits zwischen Polydymit und *Kobaltnickelkies* besteht, führt Laspeyres zur Vermuthung, daſs auch dieses Mineral nach der Formel R_4S_5 zusammengesetzt sei und daſs sich das Auffinden des Verhältnisses 3 : 4 durch Verunreinigung mit höher geschwefelten Verbindungen erklären lieſse. F. v. Kobell's (3) *Nickelwismuthglanz (Saynit)* ist nach Laspeyres kein homogener Körper, sondern ein Gemenge, in welchem ebenfalls Polydymit vorwal-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1135. — (2) Briefliche Mittheilung in Laspeyres' Arbeit. — (3) C. F. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2. Auflage, 61.

tend vorhanden ist. Zum Beweise unterwirft Er die älteren Analysen Kobell's und Schnabel's (1) einer Umrechnung, die Ihn zur Annahme folgenden Gemenges führt :

1. v. Kobell. — 2. und 3. Schnabel.

	Bleiglanz	Wismuthglanz	Kupferkies	Kupferglanz	Polydymit
1.	1·82	17·36	4·86	—	76·29
2.	8·21	12·91	13·56	8·65	56·67
3.	5·04	12·82	13·56	8·60	59·98.

Summen : 1. = 100·24 ; 2. = 100 ; 3. = 100.

Die Zusammensetzung des Polydymits in diesem Gemenge ergiebt sich dann :

	Ni	Co	Fe	S	Summe
1.	53·35	0·37	2·62	43·66	100
2.	38·86	19·84	2·49	38·81	100
3.	37·98	19·56	3·20	39·26	100.

Behufs Controlirung der Richtigkeit dieser Annahmen wurde einerseits derber Polydymit (A) analysirt, welcher sich hiernach ganz dem Saynit entsprechend ebenfalls als Gemenge herausstellte, andererseits derber Saynit (B) nach Auskochung mit Salzsäure untersucht, die wie bei den oben mitgetheilten Versuchen alle Beimengungen mit Ausnahme von wenig Gersdorffit und Ullmannit auszog.

A. Polydymit : 1. löslich in Wasser und Salzsäure ; 2. unlöslich, abzüglich Quarz.

B. Saynit nach Abzug von 43·907 Proc. Quarz und 16·450 Proc. in Salzsäure löslichen Wismuthglanzes u. s. w.

	Ni	Co	Fe	Mn	S	As
A. 1.	0·884	—	3·449		4·770	—
2.	34·310	0·195	2·568		25·567	1·075
B.	49·242	0·946	4·759	—	41·077	0·113

	Sb	Bi	Pb	Cu	Ca	Mg
A. 1.	0·668	16·093	1·541	0·133	0·107	0·189
2.	0·533	—	—	—	—	—
B.	0·287	—	—	—	0·981	—

Außerdem in A. 1. : CO_2 = 3·178, O = 2·264, H_2O = 2·184.

Summen A. 1. = 35·455 ; A. 2. = 64·248 ; B. — 100·405.

(1) A. a. O.

Aus A. wird hiernach folgendes Erzgemenge neben 60·951 Proc. Polydymit und einer Spur Blende berechnet : 8·072 Proc. Eisenspath, 4·268 Proc. Nickelvitriol, 0·598 Proc. Kupfervitriol, 19·807 Proc. Wismuthglanz, 2·710 Proc. Boulangerit, 2·365 Proc. Gersdorffit und 0·927 Proc. Ullmannit. In B. wird der Arsen- und Antimongehalt wieder auf einen Gehalt an Gersdorffit (0·248 Proc.) und Ullmannit (0·498 Proc.) bezogen und es ergeben sich dann, je nachdem der Kupfergehalt a) als Vertretung des Eisens, Nickels und Kobalts, b) als Kupferkies (2·838 Proc.), c) als Kupferglanz (1·229 Proc.) gedeutet wird, die dem für Polydymit R_4S_5 vorausgesetzten sehr nahen Verhältnisse :

R : S bei a) 4 : 4·752; bei b) 4 : 5·148; bei c) 4 : 5·168.

N. v. Kokscharow (1) mafs fünf Krystalle der *Zinkblende* vom Binnenthale und fand sämmtliche Winkel der Combination $\frac{O}{2} . - \frac{O}{2} . \infty O \infty$ mit den berechneten übereinstimmend. — Nach A. v. Lasaulx' (2) Untersuchungen ist die *Faserblende* von Przibram ein Gemenge aus isotroper und hexagonaler Substanz; die von Albergaria velha dagegen besteht nur aus isotroper Masse.

J. W. Mallet (3) publicirt die von C. W. Dabney ausgeführte Analyse eines von Canyon City, Oregon, stammenden *Zinnobers*, welcher dadurch die Aufmerksamkeit auf sich gezogen hatte, dafs er mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte, hierauf in einer geschlossenen Röhre erhitzt etwas Schwefel abgab, dann wiederum bei Einwirkung von Salzsäure Schwefelwasserstoff lieferte, während Eisen in Lösung ging. Die Analyse des in Kalkspath eingesprengten Minerals ergab :

Hg	S [1]	S [2]	Fe	SiO_2	O [3]	Summe
78·42	0·54	13·59	4·09	3·06	0·30	100.

[1]) Als H_2S entwichen. — [2]) Im Rückstand. — [3]) Aus der Differenz.

Die doppelte Reaction erklärt sich durch die Annahme, dafs das Eisen theils als Magnetkies, theils als Eisenkies beigemengt ist.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. 21, 58. — (2) Jahrb. Min. 1876, 629. — (3) Chem. News 34, 180.

Deckt man erst Hg durch S, berechnet dann die Menge des als H_2S entwichenen S als Fe_7S_8, den Rest des S als FeS_2 und das übrig bleibende Eisen als Fe_2O_3, so erhält man :

HgS	Fe_7S_8	FeS_2	Fe_2O_3	SiO_2	Summe
90·97	1·87	1·95	3·86	3·06	100·71.

Durch derartige Beimengungen verschieden hoch geschwefelten Eisens lassen sich nach Mallet auch die Differenzen der Analysen erklären, welche für 200 Thl. Quecksilber anstatt 32 Schwefel bis zu 44·64 (Japan, durch John analysirt) ergaben.

G. Lindström (1) schliefst aus den älteren und aus sechs eigenen Analysen des *Magnetkieses* auf die Formel Fe_7S_8, doch ohne die Möglichkeit der Formel FeS absolut zu verneinen. — E. S. Dana (2) beschreibt Zwillingsbildungen am *Magnetkies* von Elizabethtown, Ontario. Drei Individuen der Combination $\frac{20}{3}P.0P$ sind nach Flächen der Pyramide P mit einander verwachsen, wodurch die Axen der Einzelkrystalle ziemlich rechtwinkelig zu einander werden. B. J. Harrington begleitet die Arbeit mit Notizen über das Vorkommen und die Zusammensetzung des betreffenden Magnetkieses. Hiernach findet sich die Lagerstätte, die vorzüglich auf Eisenkies behufs der Fabrikation von Schwefelsäure ausgebeutet wird, in laurentinischen Gesteinen. Die Gangmasse ist meist Kalkspath, seltener ein schwarzes Mineral (vermuthlich Hisingerit) oder ein Feldspath (? Labradorit), und aufser Eisenkies und Magnetkies treten noch Magneteisen, Quarz, Talk, ? Phlogopit, Eisenspath, Apatit und Kakoxen auf. Eine Analyse des Magnetkieses ergab :

Fe	Cu	Mn	Ni	Co	S	SiO_2	Summe	Spec. Gew.
60·560	0·145	0·060	0·112	0·111	39·020	0·036	100·044	4·622.

Es ist dasselbe Vorkommen von Magnetkies, welches J. Lawrence Smith behufs Vergleichs mit Troilit untersuchte (3).

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 856 (Corresp.). — (2) Sill. Am. J. [3] 11, 386; Jahrb. Min. 1876, 537. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1309.

C. D. Pilide (1) analysirte einen *Kupferkies* aus dem Louisenthal bei Poschorita in der Bukowina:

Fe	Cu	S	X[1])	Summe
30·71	30·34	32·95	5·40	99·40.

1) Gangart.

C. Rammelsberg (2) beschreibt als *Silberwismuthglanz* ein Erz, das mit Fahlerz, Bleiglanz, Eisenkies, Zinkblende und Quarz auf der Grube Matilda, Peru, bricht und in derben grauen Massen vorkommt. Indem Er das Blei als beigemengten Bleiglanz in Abzug bringt, bezieht Er die Analysen auf die Formel $AgBiS_2 = Ag_2S, Bi_2S_3$. Vielleicht gehört Klaproth's (3) *wismuthisches Silbererz* (4) von der Grube Friedrich Christian, Schwarzwald, hierher; denn wenn man von der Analyse (Nr. 8) 33 Pb = 38·1 PbS, 4·3 Fe = 6·8 FeS und 0·9 Cu = 1·1 Cu_2S abzieht, so resultiren mit Silberwismuthglanz identische Werthe (Nr. 9):

1. bis 3. Analysen des peruanischen Erzes. — 4. bis 6. Corrigirte Analysen nach Abzug des Pb als PbS. — 7. Berechnete Werthe der Formel. — 8. Klaproth's Analyse. — 9. Rammelsberg's Correctur der Klaproth-schen Analyse.

	S	Bi	Ag	Pb	Fe	Cu	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	16·33	52·17	25·72	2·58	—	0·30	97·10	6·92
2. (gef.)	17·56	49·28	25·17	8·00	—	—	100·01	
3. (gef.)	n. best.	49·90	26·18	4·59	—	—	—	
4. (corr.)	16·91	55·65	27·44	—	—	—	100	—
5. (corr.)	17·98	54·29	27·73	—	—	—	100	—
6. (corr.)	16·82	54·56	28·62	—	—	—	100	—
7. (ber.)	17·0	54·7	28·3	—	—	—	100	—
8. (gef.)	16·3	27·0	15·0	33·0	4·3	0·9	96·5	—
9. (corr.)	17·6	53·0	29·4	—	—	—	100	—

G. vom Rath (5) bespricht flächenreiche *Rothgültigerz*-krystalle von Andreasberg.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 211. — (2) Berl. Acad. Ber. 1876, 700. — (3) Beiträge 2, 291; Rammelsberg, Handbuch d. Mineralchemie, 1. Aufl., 80; 2. Aufl., 27. — (4) Vgl. dagegen Sandberger's Ansicht, Jahresber. f. 1863, 797. — (5) Pogg. Ann. 158, 422; Jahrb. Min. 1876, 774.

V. v. Zepharovich (1) behandelt *Bournonit*krystalle von Waldenstein, Kärnthen und von Przibram, Böhmen. Erstere zeigen sich durch Gröfse (3 cm Höhe zu $2^1/_2$ cm Breite) und durch das Vorwalten des Prisma, letztere durch Formenreichthum aus.

F. Pisani (2) fand in einem Erze, das mit brauner Blende gemengt, gewöhnlich derb, auf Hohlräumen auch in vermuthlich monoklinen Krystallen zu Arnsberg, Westphalen, vorkommt :

S	Sb	Pb	Zn	Summe	Spec. Gew.
19·90	31·20	47·86	0·60	99·56	5·59 bis 5·73.

Er bezieht die Werthe auf die Formel $7\,PbS, 4\,Sb_2S_3 = Pb_7Sb_8S_{19}$ und bestimmt das Mineral als *Heteromorphit*, den Er aber vom Jamesonit getrennt wissen will (3).

Oxyde (RO_2; R_2O_3; R_2O; $RO + R_2O_3$; $RO + RO_2$).

T. L. Phipson (4) analysirte *Kieselguhr*, reich an Infusorien, von der Insel Barbadoes und von Dagesfors, Schweden.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$CaCO_3$	P_2O_5	H_2O [1])	H_2O [2])
Barbadoes	71·50	2·32		10·60	0·08	9·84	5·66
Schweden	78·00	6·15				15·85.	

1) Gebunden, mit etwas organischer Substanz. — 2) Hygroskopisch.

W. Wallace (5) erwähnt bei dieser Gelegenheit eine Kieselguhr, die in grofser Menge aus dem Lock Oich, einem der Seen, die vom Caledon-Kanal (Schottland) durchschnitten werden, gewonnen wurde. — N. T. Lupton (6) untersuchte ein wesentlich aus *Kieselsäure* (Opal?) bestehendes Pulver, das sich in hohlen, mitunter aufser dem Pulver noch Wasser enthaltenden

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 555 u. 556. — (2) Compt. rend. 83, 747; Jahrb. Min. 1877, 300. — (3) Vgl. Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl., 92. — (4) Chem. News 34, 108. — (5) Chem. News 34, 133. — (6) Am. Chemist 7, 190.

Eisenerzconcretionen, den sogenannten Topferzen (pot ore), vorfindet :

SiO_2	Fe_2O_3	X [1])	H_2O[2])	Summe
66·65	14·20	18·31	1·22	100·38.

1) Flüchtige und verbrennliche Substanzen. — 2) Bei 100°.

Infusorienreste konnten nicht nachgewiesen werden. Das Pulver ist bräunlich, matt mit einzelnen glänzenden Stellen, schwärzt sich beim Erhitzen, während entweichende Gase mit gelblicher Farbe brennen. Der Hauptinhalt der Arbeit ist einer Untersuchung der Eigenbewegungen gewidmet, welche feinvertheilte Substanzen in Flüssigkeiten unter dem Mikroskope erkennen lassen.

A. M. Lévy (1) beschreibt ein eigenthümliches Auftreten von *Quarz* in kleinen Kügelchen. Dieselben bilden eine Art wasserheller Drusen in einem Felsitporphyr aus dem Morvan, Frankreich. Unter dem Mikroskope bei gekreuzten Nikols um 360° gedreht verdunkeln und erhellen sie sich viermal, so zwar, dafs bald das ganze Kügelchen gleichzeitig die Wandelung zeigt, bald einzelne Segmente, bald concentrische Lagen. Lévy glaubt in dieser sphäroïdalen und doch krystallinischen Varietät eine Art Uebergang zwischen Quarz und Opal annehmen zu können. — A. von Lasaulx (2) bespricht die *Quarze* mit gekerbten Kanten von Oberstein und Lizzo (3) und kommt wie Sadebeck für den Diamanten zu dem Resultate, dafs die Kerbungen der Kanten nur Wachsthumserscheinungen, keine Zwillingsbildungen seien (4). — E. S. Dana (5) beschreibt Associationen von Quarz- und Kalkspathkrystallen vom Yellowstone, National Park, Nord-Amerika, ähnlich den von Frenzel und vom Rath (6) besprochenen. Kalkspathrhomboëder (— $^1/_2$ R) haben Chalcedon theilweise überzogen und sind wiederum selbst, ebenso wie die von Kalkspath nicht bedeckten Partieen des Chal-

(1) Compt. rend. 82, 1301. — (2) Jahrb. Min. 1876, 264. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1248; f. 1875, 1205. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1217 und unter Rothkupfererz. — (5) Sill. Am. J. [3] 12, 448. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1243.

cedons von Quarzkryställchen überrindet. Diese letzteren stellen sich, so weit sie den Kalkspath bedecken, bei oberflächlicher Betrachtung als normale Zwillinge dar, sind aber, wie genaue Messungen dem Verfasser ergaben, Verwachsungen, deren gemeinschaftliche Ebene nur *annähernd* 2P2 entspricht. — G. vom Rath (1), H. Eck (2) und A. Weisbach (3) geben Erklärungen ab in der über G. vom Rath's und Frenzel's (4) Arbeit entstandenen Discussion; auch die Polemik (5) zwischen A. Stelzner (6) und Frenzel setzt sich fort. — N. Herzog von Leuchtenberg (7) fand bei einer mikroskopischen Untersuchung des grünen *Avanturins* aus Indien, dafs derselbe eine klare Quarzmasse darstellt, in der blafsgrüne, durch Chrom gefärbte Flecken und Rutilkrystalle zerstreut liegen.

G. vom Rath (8) beschreibt *Arkansit* von Magnet Cove, Hot springs County, Arkansas. Ein Theil der Krystalle, 3 bis 15 mm grofs, zeigt die Combination $\breve{P}2 . \infty P . {}^1/_2 P . 2\breve{P}\infty$ und ist auch nach dem specifischen Gewichte (3·807 bis 4·074) echter *Brookit*. Andere, bis 40 mm grofse Krystalle der Combination von $\breve{P}2 . \infty P$ oder von ${}^1/_2 P . \infty P$ zeigen auf ihren Oberflächen einen eigenthümlichen, Moiré ähnlichen Schimmer, der von kleinen Rutilen herrührt. Eine nähere Untersuchung lehrt, dafs auch das Innere der Krystalle *Rutil* ist, womit das specifische Gewicht (4·148 bis 4·212) übereinstimmt, so dafs also eine Paramorphose von Rutil nach Brookit vorliegt.

T. L. Phipson (9) analysirte einen als Handelswaare weit verbreiteten *Pyrolusit* ohne Angabe des Fundorts :

H_2O	MnO_2	Mn_2O_3 [1])	Fe_2O_3	Al_2O_3	YO	BaO	CaO	MgO
2·02	72·17	6·20	3·66	0·90	0·10	0·58	4·01	0·24

PbO	CuO	NiO	Tl_2O	As_2O_5	P_2O_5	CO_2	K_2O	X [2])	Y [3])
0·14	0·09	0·04	0·01	0·15	0·35	3·20	0·70	4·00	1·44.

[1]) Wohl theilweise MnO. — [2]) Gangart : Rhodonit, Quarz, Silicate, Schwerspath. — [3]) Verlust, einschliefslich F.

Summe = 100. — Aufserdem Spuren von Bi, Co, Zn, In, Li.

(1) Jahrb. Min. 1876, 398. — (2) Jahrb. Min. 1876, 405. — (3) Jahrb. Min. 1876, 780. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1248. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1206. — (6) Jahrb. Min. 1876, 416. — (7) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 512. — (8) Pogg. Ann. **158**, 407; Nachtrag hierzu in Jahrb. Min. 1876, 397. — (9) Chem. News **33**, 248; Bull. soc. chim. [2] **25**, 484 u. [2] **26**, 9.

S. Kern (1) lieferte Analysen von *Eisenerzen*, welche sich nach Ihm in grofser Mächtigkeit an den Ufern des Ingouletz und Saksagane in Südrufsland vorfinden sollen:

Fe_2O_3	Mn	SiO_2	Al_2O_3	X[1])	Summe
68·40	0·50	22·10	3·00	6·00	100
73·40	1·30	18·03	2·25	5·02	100.

1) Glühverlust.

A. v. Lasaulx (2) beschreibt *Rothkupfererz*krystalle mit gefurchten Kanten, die Er wie ähnliche Erscheinungen am Quarz (3) und Diamant (4) in Uebereinstimmung mit Sadebeck als Wachsthumserscheinungen deutet.

H. How (5) analysirte *Magneteisen*, das mit Amethyst Adern im Trapp von Annapolis County, Neu-Schottland, bildet. An derselben Localität kommt auch magnetischer *Eisenglanz* in kleinen Krystallen vor:

	X[1])	MgO[2])	O[3])	Fe	Summe
1.	5·46	1·27	24·94	68·33	100
2.	4·94	4·84	25·19	65·03	100.

1) Quarz. — 2) Mit Spuren von CaO. — 3) Aus der Differenz bestimmt.
In 2. Spuren von Titan.

Hiernach enthält 1. = 94·36 und 2. = 89·80 Proc. Fe_3O_4.

G. vom Rath (6) untersuchte die Verwachsungen von Eisenglanz mit den *Magnoferrit*oktaëdern vom Vesuv. Hiernach liegen die Lamellen des Eisenglanzes, zu Reihen geordnet, den vier Oktaëderflächen parallel in je zwei Stellungen, dem Zwillingsgesetze „Drehungsaxe die Verticale" entsprechend. Es resultiren demnach achterlei Stellungen. Die Frage, ob unabhängige Bildung der beiden Mineralien von einander, oder ob eine Umsetzung des Magnoferrits zu Eisenglanz vorliegt, wird offen gelassen. — A. Scacchi (7) entwickelt über das Gesetz der Verwachsung etwas abweichende Ansichten, die aber von G. vom Rath (8) bestritten werden.

(1) Chem. News 33, 12. — (2) Jahrb. Min. 1876, 276. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1226. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1217. — (5) Phil. Mag. [5] 1, 136. — (6) Jahrb. Min. 1876, 388. — (7) Jahrb. Min. 1876, 639. — (8) Jahrb. Min. 1876, 640.

F. Farsky (1) fand den *Picotit* aus den Kosakover Basaltkugeln, wie folgt, zusammengesetzt :

SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	MgO	FeO	Summe
3·77	50·34	5·75	17·87	22·27	100
1·25	52·47	7·01	18·23	21·42	100·38.

G. H. Seyms (2) untersuchte *Franklinit* behufs Entscheidung der Frage, ob die erfahrungsmäſsig starken Schwankungen im Eisengehalte das Verhältniſs von $\overset{II}{R}$ zu $\overset{VI}{R}$ (3) und hiermit die Stellung des Minerals zur Spinellgruppe alteriren.

1. und 2. Analysen vollkommener Krystalle, in Kalkstein eingeschlossen, sehr schwach magnetisch; vom Mine-Hill. — 3. Mittel aus 1. und 2. — 4 bis 7. Analysen unvollkommener Krystallaggregate, stark magnetisch, ohne Einschlüsse von Magneteisen erkennen zu lassen; vom Sterling-Hill. — 8. Mittel aus 4. und 7.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Mn_2O_3	MnO	ZnO	Summe
1.	0·17	—	63·42	—	4·44	10·39	23·11	101·53
2.	0·17	—	63·38	—	4·44	10·53	23·12	101·64
3.	0·17	—	63·40	—	4·44	10·46	23·11	101·58
4.	0·08	0·65	67·43	15·68	—	9·71	6·79	100·34
5.	—	0·65	67·50	15·62	—	9·47	6·81	100·16
6.	—	—	67·32	n. best.	—	9·51	6·76	99·97
7.	0·08	—	67·42	n. best.	—	9·44	6·75	99·99
8.	0·08	0·65	67·42	15·65	—	9·58	6·78	100·12.

Da die Mittel aus den Analysen folgende Verhältniſszahlen

	R : O	$\overset{II}{R}$: $\overset{VI}{R}$
4.	3 : 3·999	1 : 0·981
8.	3 : 3·994	1 : 0·981

ergeben, so ist die Zugehörigkeit der untersuchten Varietäten zu der Spinellgruppe trotz der groſsen Differenz im Eisengehalte bewiesen. Beigefügt sei, daſs nach dem Autor die Untersuchung von 1. und 2. auf FeO trotz der gröſsten Sorgfalt ein negatives Resultat ergab und daſs die zweite Varietät bei Auflösung in Salzsäure kein Chlor entwickelte.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 207. — (2) Sill. Am. J. [3] 12, 210; Jahrb. Min. 1877, 204. — (3) Hier und im Folgenden bedeutet R, Al, Fe u. s. w. die sechswerthige Atomgruppe R_2, Al_2, Fe_2 u. s. w.

H. Laspeyres (1) analysirte den *Lithion-Psilomelan* (2) von Salm-Chateau in Belgien und wies zugleich in einer Reihe von Psilomelanproben anderer Fundorte Lithiumgehalt nach.

1. Mittel aus zwei Analysen. — 2. Auf 100 reducirt, da das Plus sich nahezu proportional auf alle Werthe vertheilen dürfte.

	SiO_2	CuO	CoO	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
1.	0·182	0·080	0·119	0·262	0·078	2·525	0·173	75·741
2.	0·129	0·078	0·116	0·255	0·076	2·458	0·168	73·728
	K_2O	Na_2O	Li_2O	O	H_2O	Summe	Spec. Gew.	
1.	3·379	0·835	0·481	14·658	3·764	102·227	4·328 bei 18·2°	
2.	3·289	0·813	0·468	14·658	3·764	100	4·277 bei 16·8°.	

Aufserdem Spuren von V, Ni, Sr.

Die Interpretation dieser Analyse führt Laspeyres zu der Annahme, dafs der Psilomelan ein Manganat der Basen $3\overset{II}{R}O$, $3\overset{I}{R}_2O$ und $\overset{VI}{R}O_3$ ist, worin $\overset{II}{R}$ = Mn, Cu, Co, Ca, Sr, Mg; $\overset{I}{R}$ = H, K, Na, Li; $\overset{VI}{R}$ = Al und Fe, einer Mangansäure H_4MnO_5 entsprechend. In diesem Sinne werden die bereits vorhandenen Psilomelananalysen geprüft, welche zwar bedeutend abweichende, aber um die gegebene Formel als Mittelwerth herumschwankende Werthe ergeben. — In einer späteren Arbeit (3) wird diese Auffassung auf sämmtliche natürliche und künstliche *Braunsteine* ausgedehnt und dabei das *Mangan als ausschliefslich zweiwerthiges Element* eingeführt. Hinsichtlich der näheren Motivirung, namentlich auch der letzteren Annahme, müssen wir auf die Arbeit selbst verweisen und begnügen uns, Laspeyres' Formeln der *natürlichen Braunsteine* aufzuführen, in denen Mn das Mangan der Säure, mn das der Basis bedeutet :

Pyrolusit und *Polianit* $mnMnO_4$ vom Typus H_2MnO_4.
Psilomelan H_2mnMnO_5 vom Typus H_4MnO_5.
Groroilith H_4mnMnO_6 }
Varvicit $H_2mn_2MnO_6$ } vom Typus H_6MnO_6.
Braunit (*Marcelin*) mn_3MnO_6 }

(1) J. pr. Chem. [2] **13**, 1; Jahrb. Min. 1876, 558. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1283; f. 1871, 1144; f. 1873, 1161. Den bisher herrschenden Ansichten über die Zusammensetzung entsprechend wurde das Referat *hier* eingereiht, vgl. dagegen die Resultate der Arbeit selbst. — (3) J. pr. Chem. [2] **13**, 176; Jahrb. Min. 1876, 562.

Kupfermanganerz $H_4\overset{II}{R}mnMnO_7$, worin $\overset{II}{R}$ = mn, Cu u. s. w. vom Typus H_8MnO_7.

Manganit $H_4mn_2MnO_8$
Wad $H_6mn_2MnO_8$ } vom Typus $H_{10}MnO_8$.
Hausmannit mn_5MnO_8

Kobaltmanganerz $H_8\overset{II}{R}mnMnO_9$,
worin $\overset{II}{R}$ = Co, Cu u. s. w. } vom Typus $H_{12}MnO_9$.
Crednerit $Cu_3mn_2MnO_9$

Pyrochroit H_2mnO_2 vom Typus $x(H_2O)$.

In einer dritten Arbeit bespricht Laspeyres (1) die Constitution der *aluminiumhaltigen Braunsteine*, indem Er von einer genauen Analyse des *Psilomelans* mit Glaskopfstructur von Kalteborn bei Eisenfeld unweit Siegen ausgeht. Das Mineral findet sich auf Lepidokrokit, Limonit oder Quarz, namentlich mit ersterem lagenweise auf das Innigste gemengt.

1. Analyse. — 2. Auf 100 reducirt.

	SiO_2	CuO	CoO	CaO	BaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO
1. (gef.)	0·365	1·150	0·467	0·096	0·198	0·197	6·322	8·769	67·870
2. (corr.)	0·359	1·127	0·458	0·094	0·195	0·194	6·206	8·700	66·620

	K_2O	Na_2O	Li_2O	O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	0·384	0·389	0·210	13·662	6·420	101·499	4·361 bei 14·0°
2. (corr.)	0·377	0·382	0·206	13·662	6·420	100	

Aufserdem Spuren von Sr, dagegen kein Ba, Ni und V.

Eisenoxyd wird als Lepidokrokit, Kieselsäure ebenfalls abgezogen, wobei allerdings die nähere Constitution des beigemengten Silicats unbekannt ist. Thonerde ist aber als integrirender Bestandtheil aufzufassen, da einmal zu wenig Kieselsäure vorhanden ist, um sie als beigemengtes Silicat anzunehmen, und andererseits gegen Verunreinigung durch sonstige Thonerdemineralien (Korund, Diaspor u. s. w.) ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure spricht. Werden die Basen (wegen des beigemengten Silicats) und das Wasser (als theilweise hygroskopisch, da das Mineral nach 16 Tagen im Exsiccator 0·358 Proc. verlor) als

(1) J. pr. Chem. [2] 13, 215.

zu hoch bestimmt um etwas vermindert, so führt die Analyse zur Annahme eines Manganats der Säure $H_{10}Mn_2O_{11}$, das also die Mitte zwischen denen des Typus H_4MnO_5 (Psilomelan) und denen des Typus H_6MnO_6 (Braunit u. s. w.) hält und für welches Laspeyres den Namen *Calvonigrit* vorschlägt. — Unter den älteren Analysen aluminiumhaltiger Braunsteine scheint nur die Winkler's (1) eines *Lithiophorits* von der Grube „Gott segne beständig" an der Spitzleite bei Schneeberg auf ein besonderes Manganat vom Typus $H_{16}MnO_{11}$ hinzuweisen. Laspeyres schlägt vor, für dieses Mineral den Namen Lithiophorit zu reserviren, obgleich der Lithiumgehalt für dasselbe weder eigenthümlich, noch eine Forderung der Formel ist.

Silicate.

A. Streng (2) beschreibt *Augit*krystalle von Nordmarken, Schweden, welche durch das Vorwalten der drei Pinakoïde ein fremdartiges Aussehen erhalten. — G. vom Rath (3) bespricht Parallelverwachsungen von *Augit* mit *Biotit*, sowie regelmäfsig gestellte Neubildungen von kleinen *Augiten* und *Hornblenden* auf älteren gröfseren Augiten.

O. Lüdecke (4) fand in dem *Omphacit* aus den Glaukophan führenden Gesteinen der Insel Syra :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	X[1])
52·53	4·6	11·8	16·1	12·8	1·69.

[1]) Glühverlust.

F. Farsky (5) analysirte folgende Mineralien der Augitgruppe aus den Kosakover Basaltkugeln :

1. *Bronsit.* — 2. *Enstatit.* — 3. *Diopsid.*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1144. — (2) Jahrb. Min. 1876, 178. — (3) Jahrb. Min. 1876, 389. — (4) Zeitschr. geol. Ges. 28, 260. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 206.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	53·29	2·77	Spur	15·43	Spur	1·19	27·01	0·35	100·04
	54·01	2·52	Spur	15·27	Spur	0·74	27·75	0·12	100·41
2.	56·23	2·62	0·34	6·67	0·23	0·96	32·37	0·95	100·37
	55·84	2·71	0·40	6·55	0·25	1·07	32·58	0·93	100·33
3.	53·44	3·74	0·75	4·70	0·31	19·90	16·99	—	99·83
	52·92	3·54	0·74	4·75	0·30	19·99	17·43	—	99·67.

W. C. Brögger und G. vom Rath (1) schildern sehr grofse (bis 4 cm lange) *Enstatit*krystalle (2) von Kjörrestad im Kirchspiel Bamle, Norwegen. Obgleich viele der Krystalle am Ende dadurch eine Anomalie zeigen, dafs wie durch eine Drehung um die Makrodiagonale die vorderen Flächen nach Art monokliner von den nach hinten gelegenen verschieden sind, so ist doch an dem rhombischen Charakter nicht zu zweifeln, da auch vollkommen normal gebildete Krystalle, welche die Winkel des *Enstatits* genau besitzen, vorkommen. Auch die von Des Cloizeaux ausgeführte optische Untersuchung weist auf ein rhombisches System hin. An neuen, bisher am Enstatit (Laacher See, Breitenbacher Meteorit) noch nicht beobachteten Flächen wurden gefunden : $^4/_3 \breve{P} ^4/_3$, $^1/_6 \breve{P} \infty$, $^2/_7 \breve{P} \infty$, $^2/_3 \breve{P} \infty$. Aeufserlich sind die Krystalle von einer bis 10 mm dicken Steatitrinde umgeben, welche allmählich in die frische, lichtgraulichgrüne Substanz des Enstatits übergeht. Wellige Sprünge, die sich in das Innere der Krystalle fortsetzen, hängen ebenfalls mit der Umwandlung zu Steatit zusammen. Der Enstatit bildet mit Rutil, wenig Apatit, Glimmer und Talk einen Gang in Glimmer- und Hornblendeschiefer.

1. *Enstatit*, analysirt von Brögger und vom Rath. — 2. *Enstatit*, analysirt von C. Krafft. — 3. *Steatit*rinde, analysirt von Brögger und vom Rath.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	58·00	1·35	3·16	—	36·91	0·80	100·22	3·153
2.	57·67	1·21	2·89	—	37·91	1·67	101·35	3·15
3.	57·62	1·48	1·96	0·12	34·72	4·38	100·28	2·867.

K. Pettersen (3) beschreibt *Enstatit* von Magnesit über-

(1) Berl. Acad. Ber. 1876, 549; Phil. Mag. [5] **2**, 379; Jahrb. Min. 1877, 199. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1211. — (3) Jahrb. Min. 1876, 515.

zogen und durchadert. Eingemengte schwarze Körner reagiren auf Chrom. Das Mineral fand sich in losen Blöcken auf dem Slunkasberge, Bezirkskreis Salten im Amt Nordland, Norwegen.

F. Farsky (1) analysirte *Grammatit* aus dem körnigen Kalke von Chejnow bei Tabor :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	FeO	Summe
59·74	1·85	25·47	12·71	0·34	100·11.

Weitere *Hornblende*analysen vgl. unter Geologie (Grünstein).

C. Bodewig (2) maſs das Spaltungsprisma des *Glaukophans* von Syra zu 124°51′. Da nach den optischen Untersuchungen H. Rosenbusch's (3) das Mineral nicht rhombisch, sondern monoklin ist, so würde der Glaukophan zu den Hornblenden gehören, eine Annahme, der die Analysen (4) nicht widersprechen. Einen weiteren Beweis liefert C. Bodewig durch die krystallographische und chemische Untersuchung des neu entdeckten Glaukophans von Zermatt, wo das Mineral mit Quarz, Kalkspath, Granat, Epidot und Glimmer in ein- und aufgewachsenen Krystallen gefunden wurde. Die Krystalle zeigen ∞P, $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, seltener $0P$ und $+P$ und stehen in allen gemessenen Winkeln der Hornblende sehr nahe (Spaltungsprisma 124°30′ gleich dem der Hornblende). Optisch ist das Mineral negativ und zeigt einen vorzüglichen Trichroïsmus mit hellgrüngelben, violetten und ultramarinblauen Nuancen. Berechnet man in den unten gegebenen Analysen des neu entdeckten Glaukophans die Basen als $\overset{II}{R}SiO_3$, so erfordern sie 57·19 SiO_2, mit der gefundenen (57·81) übereinstimmend. Das Verhältniſs zwischen $RSiO_3$ und $\bar{R}Si_3O_9$ ist kein einfaches (5 : 21), woraus auf isomorphe Mengung der beiden Silicatgruppen geschlossen wird. Es ist demnach Glaukophan eine Hornblende :



$$\left\{ \begin{matrix} RSiO_3 \\ \bar{R}Si_3O_9 \end{matrix} \right\},$$

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 208. — (2) Pogg. Ann. 158, 224; Jahrb. Min. 1876, 771; vgl. Des Cloizeaux' Bemerkung in Jahrb. Min. 1877, 161. — (3) Mikroskopische Physiographie, 342. — (4) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl., 651.

worin R = Fe, Mg, Ca, Na_2 und R = Al, Fe ist. Für den untersuchten resultirt speciell

	Al	:	Fe	:	Fe	:	Mg	:	Ca	:	Na_2
wie	9	:	1	:	6	:	24	:	3	:	9.

In die gleiche Gruppe gehört nach Bodewig Strüver's (1) *Gastaldit*, nur dafs $AlSi_3O_9$ einen viel bedeutenderen Antheil an der Zusammensetzung nimmt.

1. und 2. Analysen. — 3. Mittelwerthe. — 4. Werthe der Formel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	Summe
1.	57·86	11·85	2·08	5·76	12·91	2.06	7·45	99·96
2.	57·76	12·22	2·27	5·80	13·22	2·34	7·22	100·82
3.	57·81	12·03	2·17	5·78	13·07	2·20	7·33	100·39
4.	57·44	12·28	2·13	5·74	12·76	2·23	7·42	100.

Spec. Gew. = 3·0907 bei 18°.

O. Lüdecke (2) kommt zu gleichen Resultaten hinsichtlich der Stellung des Glaukophans durch das Studium derVarietät von Syra, von der Er folgende Analyse giebt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	Spec. Gew.
55·64	15·11	3·08	6·85	0·56	7·8	2·4	9·34	3·101.

C. U. Shepard (3) nennt eine dem Fowlerit ähnliche Substanz, deren Spaltungsprisma 64° und 116° mifst, *Keatingin*. Sie fand sich im Innern einer gelben Granatmasse zu Franklin, New Jersey.

SiO_2	MnO	ZnO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
47·8	27·7	5·6	18·0	0·8	99·9	3·33.

F. Farsky (4) analysirte *Olivin* aus Kosakover Basaltkugeln :

Zu Analyse Nr. 1. und 2. wurden 10 g, zu Analyse Nr. 3 20 g Substanz verwandt.

	SiO_2	MgO	FeO	MnO	Al_2O_3	NiO CoO	Cr_2O_3	Summe
1.	41·15	49·51	9·15	0·15	0·15	0·20	0·04	100·35
2.	41·22	49·42	9·10	0·18	0·15	0·29	0·05	100·41
3.	41·39	49·14	9·15	0·15	0·12	n. best.	0·05	100·28 [1]).

[1]) Einschliefslich 0·21 Proc. Kupferoxyd und 0·02 Proc. Zinnoxyd.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1219. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 28, 248. — (3) Sill. Am. J. [3] 12, 231 ; Phil. Mag. [5] 2, 319. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 205.

W. C. Brögger (1) beschreibt von Ekern, Norwegen, *Chiastolithe*, welche in einem silurischen Gestein neben Graptolithen liegen. Sie sind nachweisbar eine erst nach der Ablagerung der Schichten entstandene Bildung.

Auf J. Lemberg's (2) Arbeit über *Silicatumwandlungen* können wir ihres Umfangs wegen leider nur verweisen. Sie enthält eine reiche Fülle von Analysen und Experimenten zur Erläuterung der Bildung und Umbildung der *Feldspathe*, *Zeolithe*, *des Leucits*, *Nephelins*, der Mineralien der *Sodalithgruppe* u. s. w. — Des Cloizeaux (3) giebt eine gedrängte Uebersicht der Resultate Seiner optischen Untersuchungen der *Feldspathe* (4). — G. vom Rath (5) bespricht die Zwillingsverwachsung der *triklinen Feldspathe* nach dem sogenannten Periklingesetz und beweist die Gültigkeit der von Mohs, Breithaupt und Naumann aufgestellten Definition : Drehungsaxe parallel der Makrodiagonale, Drehungswinkel 180°, für alle triklinen Feldspathe. Er zeigt ferner, dafs der ebene Winkel der Zwillingskante auf M schon bei unbedeutenden Aenderungen der Axenelemente gröfseren Schwankungen unterliegt, so dafs er ein „wahrer Multiplicatorzeiger" ist, den man zur Unterscheidung der Mischlingsspecies verwenden kann. Es ist nämlich, wie ausführlich dargethan wird, diese Zwillingskante beim Anorthit *steiler* geneigt als die Kante M : P, convergirt also mit dieser nach *hinten*; ihm schliefst sich im gleichen Sinne der Convergenz, aber mit geringeren Werthen der Labrador an, während die Linie beim Albit und Oligoklas mit der Kante M : P nach *vorn* convergirt, da sie weniger geneigt als diese ist. Wie chemisch, so hält auch hier der Andesin die Mitte : beide Linien sind parallel. Bei mehreren Feldspathen, welche diesem Gesetze zu widersprechen schienen, löste eine chemische Untersuchung diesen Widerspruch.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 72; Jahrb. Min. 1876, 662. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 519. — (3) Compt. rend. **82**, 1017; Ann. chim. phys. [5] **9**, 433; Jahrb. Min. 1876, 659. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1211. — (5) Berl. Acad. Ber. 1876, 147; Jahrb. Min. 1876, 689.

1. *Albit* von Kragerö. — (2) *Oligoklas* von Vestre Kjörrestad in Bamle. Es ist diefs das von Brögger und Reusch (1) aus krystallographischen Gründen für *Esmarkit* gehaltene Mineral, während sich Pisani's (2) Analyse auf einen anderen Plagioglas desselben Fundorts beziehen mufs. — 3. *Labrador* aus dem Trachyt von Vischegrad, a. Analyse von A. Koch, b. von vom Rath.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	X [1])	Summe	Spec. Gew.
1.	66·30	20·90	0·35	—	12·10 [2])	0·35	100	2·600
2.	61·91	23·68	4·45	—	9·64 [2])	0·32	100	—
3a.	50·40	30·65	10·53	3·36	3·27	1·69	99·90	2·66
b.	51·23	31·68 [3])	12·04	4·51		0·54	100	—

[1]) Glühverlust. — [2]) Aus der Differenz bestimmt. — [3]) Mit etwas Fe_2O_3.

— A. Streng (3) beschreibt einen Drilling von *Adular* aus dem Tavetsch, an welchem zwei Individuen nach 0P, das dritte mit den zwei ersteren nach dem Bavenoer Gesetz verwachsen sind. — H. Baumhauer (4) untersuchte die Aetzfiguren am *Adular* und *Albit*. — Ueber Verwachsungen zwischen Turmalin und *Orthoklas* vgl. unter Turmalin.

Des Cloizeaux (5) erweitert Seine Mittheilungen über *Mikroklin* (6). Als der reinste stellt sich der von Magnet Cove, Arkansas, dar, während die meisten Mikrokline, zu denen alle Amazonensteine und eine Reihe sonstiger, bisher für Orthoklase gehaltenen Feldspathe gehören, Gemenge von Mikroklin mit Orthoklas und Albit sind. Namentlich die Beimengungen des letzteren können so zahlreich werden, dafs sie ein Viertel der Gesammtmasse ausmachen. Die Bestimmung eines Feldspaths als Mikroklin ist nur durch optische Untersuchungen möglich, da die Winkelwerthe denjenigen des Orthoklases ganz aufserordentlich nahe stehen. Ueber das färbende Princip der Amazonensteine ist die Notiz beigefügt, dafs kein Kupfergehalt vorliegt, da die Färbung beim Erhitzen verschwindet. F. Pisani analysirte drei Mikrokline, deren Natrongehalt von Des Cloizeaux ausschliefslich auf mechanisch beigemengten Albit bezogen wird.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1217. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 1212. — (3) Jahrb. Min. 1876, 179. — (4) Jahrb. Min. 1876, 602. — (5) Compt. rend. 82, 885; Ann. chim. phys. [5] 9, 433; Jahrb. Min. 1876, 768. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1217.

1. Magnet Cove, reinster Mikroklin. — 2. Amasonenstein von Mursinsk mit wenig Albiteinschlüssen. — 3. Mineral Hill, Pensylvanien, hellgrün mit Eisenglanzlamellen und breiten Albitstreifen.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	64·30	19·70	0·74	15·60	0·48	0·35	101·17	2·54
2.	65·55	20·30	—	13·90	1·66	—	101·41	2·576
3.	64·90	20·92	0·28	10·95	3·95	0·20	101·20	2·57.

[1]) Glühverlust.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) knüpft an diese, sowie an eine frühere (2) Arbeit desselben Verfassers einige Bemerkungen an, welche theils die Tragweite der Des Cloizeaux'schen Untersuchungen beleuchten sollen, theils die Behauptung aufstellen, dafs Deville die Entstehung des Andesins durch Verwitterung von Oligoklas nicht, wie Des Cloizeaux sich ausgedrückt hatte, *vermuthet*, sondern *bewiesen* habe. — Eine spätere Arbeit Des Cloizeaux' (3) warnt vor dem Versuche, aus dem Steigen des specifischen Gewichts des Mikroklins einen Rückschlufs auf ein Steigen des Gehaltes an beigemengtem Albit zu machen, wie die oben gegebenen drei Analysen zu erlauben scheinen. Es wurden noch mehrere Mikrokline auf ihren Gehalt an Natron und auf ihr specifisches Gewicht geprüft und es ergab sich die volle Unabhängigkeit beider Factoren von einander.

1. Grüner Mikroklin vom Ural. — 2. Rosenroth von Broye, Dep. Saône-et-Loire. — 3. Roth von Arendal. — 4. und 5. Amasonensteine vom Ural. — 6. Grün aus den Vereinigten Staaten. — 7. Weifs aus Brasilien. — 8. Rosenroth von Grönland.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Gehalt an Na_2O :	1·6	2·10	3·25	1·27	1·66	Sehr reich an Na_2O		
Specifisches Gewicht :	2·54	2·548	2·543	2·55	2·562	2·56	2·569	2·57.

A. Weisbach (4) macht darauf aufmerksam, dafs bereits A. Breithaupt mehrere der von Des Cloizeaux dem Mikroklin beigerechneten Varietäten Seiner Species Mikroklin ein-

(1) Compt. rend. 82, 1015. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1212. — (3) Compt. rend. 82, 1017; Ann. chim. phys. [5] 9, 533. — (4) Jahrb. Min. 1876, 936.

gereiht und auch die trikline Natur des Amazonensteins erkannt hat.

Weitere Feldspathanalysen vgl. unter Geologie (Granit, Grünstein).

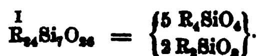
F. A. Gooch (1) beschreibt mikroskopische Schliffe des Pechsteins von Arran, dessen Belonite Er als Hornblende deutet.

Zwischen G. vom Rath (2) und J. Hirschwald (3) werden Erklärungen über das Krystallsystem des *Leucits* (4) gewechselt. — G. Tschermak (5) untersuchte einen von Zwillingslamellen freien *Leucit* aus der Lava von Acquacetosa bei Rom und fand ihn negativ doppelbrechend. F. Berwerth analysirte den Leucit :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Summe
55·18	23·65	0·83	19·40	0·32	99·38.

Spuren von Fe und Mg.

C. Rammelsberg (6) behandelt die Zusammensetzung des *Nephelins* auf Grund neuer Analysen (Nr. 1 bis 4) des vesuvischen, des einzigen zur Entscheidung der Frage geeigneten Materials. Er nimmt die Formel $\overset{I}{R}_6(Al_2)_3Si_7O_{26}$ an, die je nachdem K : Na = 1 : 5 oder 1 : 6 ist, die Werthe 5 oder 6 giebt, indem Er den Kalkgehalt beigemengtem Augit und Granat zuschreibt. Demnach wäre der Nephelin



$$\overset{I}{R}_{24}Si_7O_{26} = \left\{\begin{matrix} 5\ R_4SiO_4 \\ 2\ R_2SiO_3 \end{matrix}\right\}.$$

Für K : Na = 1 : 5 kann man der Formel auch die Form



$$\left\{\begin{matrix} 5\ (Na_2Al_2Si_2O_8 \\ K_2Al_2Si_4O_{12} \end{matrix}\right\}$$

geben, deren erstes Glied das Silicat des Sodaliths u. s. w. und deren zweites Leucit ist.

(1) Min. Mitth. 1876, 185. — (2) Jahrb. Min. 1876, 281 und 408. — (3) Jahrb. Min. 1876, 519 und 783. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1218. — (5) Min. Mitth. 1876, 66. — (6) Berl. Acad. Ber. 1876, 695.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	44·77	34·94	15·33	4·47	0·50	100·01	2·600
2. (gef.)	44·88	34·37	15·40	4·87	0·54	100·06	bis
3. (gef.)	44·63	34·39	15·31	4·98	0·67	99·98	
4. (gef.)	45·65	34·27	16·35	4·32	Spur	100·59	2·6087
5. (ber.)	45·17	33·10	16·67	5·06	—	100	—
6. (ber.)	45·28	33·19	17·17	4·36	—	100	—

A. Streng (1) wendet zur Unterscheidung von *Nephelin* und *Apatit* im mikroskopischen Schliff folgende Reactionen an : *Nephelin* zersetzt sich durch stark concentrirte Salzsäure, wobei sich der Hohlraum des ausgeätzten Krystalls allmählich mit Kochsalzwürfeln füllt; *Apatit* liefert, mit einer concentrirten salpeters. Lösung von molybdäns. Ammoniak behandelt, kleine gelbe Oktaëder und Rhombendodekaëder, die sich über das ganze Gesichtsfeld verbreiten, mit Ausnahme der Stelle des Apatitkrystalls selbst, an der der Ueberschufs der Phosphorsäure die Reaction verhindert.

F. Farsky und J. Novák (2) analysirten *Granaten* von Tabor, die theils einem Gneifse (Nr. 1), theils einem Granite (Nr. 2 und 3) entstammen :

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
1.	39·00	42·20	1·60	5·10	0·30	5·60	6·20	100
2.	41·25	38·47	1·74	—	2·20	9·80	6·12	99·58
3.	42·31	36·38	1·51	1·50	1·95	9·50	6·80	99·90.

A. Wichmann (3) vervollständigt Seine Mittheilungen über doppelbrechende *Granaten* (4). A. v. Lasaulx (5) begleitet die Arbeit mit ergänzenden Notizen. — F. Pisani (6) bestimmte die Zusammensetzung eines *Spessartins* von S. Marcel, Piemont, wie folgt :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	Summe	Spec. Gew.
38·50	18·40	2·70	34·25	5·87	99·72	4·01.

Das Mineral kommt mit Marcelin, Piemontit, rothem Glimmer und Quarz in hellgelben, selten orangegelben Krystallen (∞O . 2O2) vor, deren Kern häufig aus Marcelin besteht.

(1) Min. Mitth. 1876, 167; Jahrb. Min. 1877, 94. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 208. — (3) Pogg. Ann. 157, 282; Jahrb. Min. 1876, 560. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1218. — (5) Jahrb. Min. 1876, 630. — (6) Compt. rend. 82, 167; Jahrb. Min. 1876, 982.

W. C. Brögger (1) beschreibt *Vesuvian*krystalle von Drammen, Norwegen. Dieselben sind an den Wandungen von Hohlräumen ausgebildet, welche durch Auswitterung von Korallenresten in einem silurischen Gesteine entstanden sind. Auch *Granaten* kommen, wenn auch selten, unter gleichen Verhältnissen vor.

O. Lüdecke (2) analysirte den *Epidot* (A.) und den *Zoisit* (B.) aus den Glaukophan führenden Gesteinen der Insel Syra :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O
A.	38·15	25·3	9·3	0·24	25·1	1·8
B.	42·85	32·6	Spur	0·21	21·37	2·55.

Weitere *Granat-* und *Epidot*analysen vgl. unter Geologie (Grünstein).

M. Websky (3) beschreibt *Beryll*krystalle von Eidsvold am Mjösensee, Norwegen.

E. S. Dana (4) bespricht *Staurolith*krystalle von Fannin County, Georgia, wo sie in grofser Anzahl in einem weichen Glimmerschiefer vorkommen. Die Krystalle sind fast nie einfach, sondern Zwillinge, theils nach den beiden bekannten Gesetzen, nach denen sich die Axen der Individuen unter 90 oder 60° schneiden, theils nach dem neuen Gesetz : Zwillingsebene eine Säulenfläche $\infty \breve{P} 3$ gebildet. Ferner kommen Drillinge vor, theils indem zu zwei unter 60° verwachsenen Individuen ein drittes unter gleichem Winkel hinzutritt, so dafs eine symmetrische sechsstrahlige Figur entsteht, theils indem sich einem rechtwinkeligen Zwilling das dritte Individuum unter einer Neigung von 60° anschliefst.

Ueber die Bezüge des *Lièvrits* zu Chondrodit und Humit siehe daselbst.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 69; Jahrb. Min. 1876, 661. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 258 und 262. — (3) Min. Mitth. 1876, 117; Jahrb. Min. 1876, 774. — (4) Sill. Am. J. [3] **11**, 384; Jahrb. Min. 1876, 555.

G. vom Rath (1) deutet eine sechsseitige *Glimmer*tafel mit einspringenden Kanten (vom Vesuv) als einen Zwilling der Combination $^4/_3$ P 2 . ∞P 2 . 0 P nach dem Gesetz : Zwillingsaxe normal zu 0 P, Drehungswinkel 120°. — G. Tschermak (2) beschreibt Zwillinge von Biotit vom Vesuv und deutet sie in dem Sinne der Annahme eines monoklinen Krystallsystems (3). — H. Baumhauer (4) untersuchte die Aetzfiguren am *Lithionglimmer* (5). — G. W. Hawes (6) analysirte einen *Glimmer* aus der Gegend von Portland und Middletown, Connecticut. Das Mineral zeichnet sich durch seinen Gehalt an Eisen in Form von Oxydul und an Lithium aus, welches letztere sich schon durch die Färbung der Löthrohrflamme zu erkennen giebt. Es entstammt das Mineral granitischen Adern in Gneiſs und Glimmerschiefer, ist intensiv schwarz, optisch einaxig und mit begleitendem Muscovit oft so innig verwachsen, daſs eine und dieselbe Spaltungsrichtung beiden Glimmerarten identisch ist.

1. und 2. Analysen. — 3. Mittel.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	K_2O	Na_2O
1.	35·59	19·99	0·15	21·88	1·19	5·26	9·61	0·49
2.	35·62	20·08	0·11	21·86	1·18	5·20	9·76	0·55
3.	35·61	20·03	0·13	21·85	1·19	5·23	9·69	0·52

	Li_2O	TiO_2	F	Cl	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1.	0·96	1·45	0·76	Spur	1·84	99·12	
2.	0·94	1·47	0·76	Spur	1·90	99·43	2·96.
3.	0·93	1·46	0·76	Spur	1·87	99·27	

Ueber ein glimmerähnliches, vanadiumhaltiges Mineral, *Roscoelith*, siehe am Schlusse der Silicate.

C. Dölter und E. Mattesdorf (7) analysirten den *Apophyllit* von der Cipitalpe im Fassathal, der sich durch einen relativ hohen Natrongehalt auszeichnet :

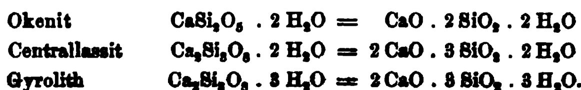
SiO_2	F	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
52·78	Spur	25·25	3·79	0·69	16·98	99·49.

(1) Pogg. Ann. **158**, 420. — (2) Min. Mitth. 1876, 187. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1219. — (4) Jahrb. Min. 1876, 1. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 2. — (6) Sill. Am. J. [3] **11**, 431 ; Jahrb. Min. 1876, 931. — (7) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 32.

H. How (1) tritt für die Selbstständigkeit der von Ihm (2) früher unter den Namen *Cyanolith*, *Cerinit* und *Centrallassit* eingeführten Mineralspecies ein und giebt für letzteren eine neue Analyse, die Er auf die Formel $Ca_2Si_3O_8 . 2 H_2O = 2 CaO . 3 SiO_2 + 2 H_2O$ bezieht.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	H_2O	Summe
Analyse :	54·72	2·19	31·58	0·76	11·58	100·78
Formel :	54·88	—	34·14	—	10·98	100.

Er betont die einfacheren Verhältnisse, welche zwischen *Okenit*, Seinem *Centrallassit* und Anderson's *Gyrolith* (3) bestehen, indem Er für letzteren die ursprüngliche, von Anderson gegebene Formel annimmt, während Dana (4) ihm $4 H_2O$ zugeschrieben hatte :



Okenit	$CaSi_2O_5 . 2 H_2O$	$= CaO . 2 SiO_2 . 2 H_2O$
Centrallassit	$Ca_2Si_3O_8 . 2 H_2O$	$= 2 CaO . 3 SiO_2 . 2 H_2O$
Gyrolith	$Ca_2Si_3O_8 . 3 H_2O$	$= 2 CaO . 3 SiO_2 . 3 H_2O$.

F. Pisani (5) fand in einem *Schillerspathe*, der in Serpentinen von Venella, Circondario di Rio, Elba, vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
39·10	3·61	8·03	33·60	3·28	12·60	100·22	2·59.

Ueber *Serpentin* siehe unter Geologie.

Nach C. U. Shepard (6) enthält eine schwarze dem Serpentin ähnliche Masse, die sich bis zur Dicke eines Fußes in der Asbestgrube von Pelham, Massachusetts findet :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Spec. Gew.
38·40	2·80	15·52	39·88	3·40	2·9 bis 3·2.

Er nennt sie *Pelhamin*.

J. Garnier (7) giebt eine kurze Notiz über das Vorkommen des von Liversidge (8) analysirten Nickelmagnesiumsilicats aus Neucaledonien, welchem Dana (9) unterdessen den Namen *Garnierit* gegeben hat. — P. G. W. Typke (10) führte

(1) Phil. Mag. [5] 1, 128. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 791. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 797; f. 1861, 1006. — (4) System of Mineralogy, 5the Edition 1872, 398. — (5) Compt. rend. 85, 168; Jahrb. Min. 1877, 208. — (6) Sill. Am. J. [3] 13, 231; Phil. Mag. [5] 3, 319. — (7) Compt. rend. 85, 1454. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1260. — (9) Second appendix to the 5th Edition of Dana's Mineralogy, 23. — (10) Chem. News 34, 193.

zwei Analysen des Minerals aus, welche unter sich und mit derjenigen Liversidge's so bedeutend differiren, daſs Typke im Hinblick auf den gesammten Habitus der amorphen Substanz wohl mit Recht zu dem Schlusse kommt, daſs es sich nicht um eine auf feste Formel zu beziehende Species, sondern um ein gelegentliches Zersetzungsproduct handelt :

H_2O	SiO_2	NiO	Al_2O_3 Fe_2O_3	MgO	Summe	Spec. Gew.
7·510 [1])	55·900	35·565	0·825	0·180	99·980	2·468
6·55	66·97	n. best.	0·18	Spur	—	—

[1]) Glühverlust, bei 100° 4·40 Proc.

Auſserdem Spuren von CaO.

Nach Meissonnier (1) kommt ein ähnliches Nickelsilicat in der spanischen Provinz Malaga vor.

E. Bertrand (2) beschreibt unter dem Namen *Friedelit* ein neues rhomboëdrisch krystallisirendes Mineral von rother Farbe. Es ist nach 0R deutlich spaltbar, durchscheinend bis durchsichtig und tritt theils in zuckerartigen Aggregaten kleiner hexagonaler Tafeln, theils dicht auf. Härte = 4·5 bis 5. Es entstammt einer Mangangrube von Adervielle im Thal des Louron, Dep. Hautes-Pyrénées. Bertrand nimmt die Formel 4 MnO, 3 SiO_2, 2 H_2O an.

SiO_2	MnO [1])	MgO CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
36·12	53·05	2·96	7·87	100	3·07.

[1]) Mit etwas Eisen.

H. Baumhauer (3) untersuchte die Aetzfiguren am *Kieselzink*.

W. M. Hutchings (4) bespricht Kupfererze, welche in groſsen Mengen behufs Verhüttung aus Mexico nach England eingeführt werden. Es sind innige Gemenge von *Kupfergrün* (Analyse Nr. 1) und *Kupferpecherz* (Analyse Nr. 2), die sich nur mühsam von einander und von dem sie begleitenden Gyps und Thon trennen lassen. In gelegentlichen Höhlungen hat sich das Kupfergrün in traubigen Aggregaten ausgebildet.

(1) Compt. rend. 82, 229. — (2) Compt. rend. 82, 1167; Jahrb. Min. 1876, 776. — (3) Jahrb. Min. 1876, 1. — (4) Chem. News 34, 141.

	SiO_2[1])	SiO_2[2])	CuO	PbO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	O[3])	CoO
1.	62·42	3·83	25·69	0·12	0·26	—	—	—	—
2.	20·68	7·35	28·59	0·41	10·94	0·15	17·53	3·60	0·35

	ZnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	0·34	0·74	1·06	6·13	100·59
2.	1·54	0·52	—	8·30	100·31.

[1]) In Na_2CO_3 löslich. — [2]) In Na_2CO_3 unlöslich. — [3]) Zum MnO gehörig.

E. E. Schmid (1) und H. Herold (2) behandeln die *Kaoline* des Buntsandsteins in Thüringen. Beide Arbeiten können wir wegen ihres Umfangs nur citiren. — C. v. Hauer (3) analysirte einen *Thon* von Kum in Persien, der zur Fabrikation der bekannten Wasserkühler (Alcarazzas) angewandt wird. Die beim Brennen entstehende Porosität ist jedenfalls auf Kohlensäureentwickelung aus dem in der Masse fein vertheilten Kalk zurückzuführen :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	H_2O	Summe
43·31	15·14	5·00	26·13	0·27	9·82	99·67.

Spuren von Alkalien.

Daubrée (4) beschreibt ein *Aluminiumsilicat*, das sich in einem von den Römern herrührenden Beton als Absatz der Quelle von Saint-Honoré, Nièvre, gebildet hat. Es ist weifs, von blätteriger Structur, so dafs sich für jeden Centimeter Dicke etwa 36 einzelne Lagen unterscheiden lassen : offenbar das Product eines sehr langsamen Absatzes. Auf den Schichtchen liegen oberflächlich dem Göthit ähnliche Fasern und unbestimmbare Körner; zwischen den Blättchen kleine radialfaserige Kügelchen, vermuthlich Gyps.. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe
76·60	12·60	2·30	1·80	Spur	6·30	99·60.

In anderen Proben wurden auch Chloride der Alkalimetalle nachgewiesen, sowie organische Salze. Während die von Plom-

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 87; Jahrb. Min. 1876, 669. — (2) Dissertation, Jena 1875; Jahrb. Min. 1875, 876. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 118. — (4) Compt. rend. **82**, 421.

bières, Bourbonne-les-Bains und Bourbon-l'Archambault bekannten Silicatsedimente dem Halloysit nahe stehen, ist dasjenige von Saint-Honoré eher dem Pyrophyllit und dem Pagodit verwandt. Auch die Quelle von Mahoura zu Cauterets liefert ein Magnesium, Kalium und Natrium enthaltendes Aluminiumsilicat, welches einen silberfarbenen Ueberzug mit Perlmutterglanz auf in die Quelle gerathenen Quarzfragmenten bildet.

A. v. Lasaulx (1) beschreibt einen *Chabasitz*willing, nach dem seltenen Gesetze : Zwillingsebene R, Zwillingsaxe die Normale hierzu, gebildet, aus dem Granit von Striegau. — A. Koch (2) analysirte den *Chabasit* aus dem Trachyt des Csódiberges bei Budapest :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O K_2O	H_2O	Summe
49·96	18·53	7·80	1·96	20·77	99·02.

A. B. Howe (3) bespricht zwei *Gmelinit*varietäten aus Neu-Schottland und zum Vergleich auch das Vorkommen von Bergen Hill :

1. Two Islands, mit dem Vorkommen des gegenüberliegenden Caps Blomidon nahe übereinstimmend; Krystalle der Combination R . — R . ∞R . 0R, in welcher die beiden Rhomboëder ziemlich im Gleichgewicht, die Basis verschieden stark entwickelt, aber immer vorhanden ist; auf den Säulenflächen starke Streifung. Aufserdem kommt gelegentlich auch P2 vor. Das Mineral ist blafsfleischroth bis milchweifs. — 2. Bergen Hill hält die Mitte zwischen der eben geschilderten und der nachfolgenden Varietät, insofern als R und —R sehr ungleich entwickelt sind und 0P ganz fehlt. — 3. Five Islands, etwa 13 km von dem zuerst genannten Fundorte entfernt. Die tiefer gefärbten Krystalle zeigen R sehr vorwaltend, kein 0P, ∞R sehr glänzend und ohne Streifung.

a. und b. Analysen; c. Mittelwerthe.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1 a.	51·36	17·85	0·15	5·66	3·90	0·24	20·96	100·12
b.	51·35	17·77	0·16	5·70	3·94	0·21	20·97	100·10
c.	51·36	17·81	0·15	5·68	3·92	0·23	20·96	100·11
2.	48·67	18·72	0·10	2·60	9·14	Spur	21·35	100·58
3 a.	50·47	18·26	0·16	1·13	9·75	0·19	20·72	100·68
b.	50·44	18·29	0·17	1 10	9·83	0·21	20·71	100·75
c.	50·45	18·27	0·17	1.12	9·79	0·20	20·71	100·71.

(1) Jahrb. Min. 1876, 409. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 28, 303. — (3) Sill. Am. J. [3] 12, 270; Jahrb. Min. 1877, 201.

Es resultiren hiernach folgende Verhältnisse :

	(Na, K) : Ca	Ca : Al_2	$(\overset{I}{R}, \overset{II}{R_2}) : Al_2 : Si$	Si : H
1.	1·2 : 1	1 : 1·7	0·97 : 1 : 4·9	1 : 2·7
2.	6·1 : 1	1 : 4	1 : 1 : 4·5	1 : 2·9
3.	15·4 : 1	1 : 8·8	1 : 1 : 4·7	1 : 2·8.

Die krystallographischen Verschiedenheiten zeigen sich demnach auch in der chemischen Zusammensetzung, insofern als nach der angenommenen Reihenfolge der Gehalt an Na wächst, derjenige an Ca abnimmt. Gegenüber den von Rammelsberg (1) aufgestellten Zahlen R : Al : Si = 1 : 1 : 4 und Si : H = 1 : 3 zeigt sich ein Ueberschuſs an Si, welcher nur bei den neuschottländischen Proben auf beginnende Verwitterung bezogen werden kann, da das Mineral von Bergen Hill vollkommen frisch ist. — Auch die Bedingungen des Wasserverlustes untersuchte Howe an den neuschottländischen Varietäten und fand, daſs dieselben so ziemlich bei *allen* Temperaturen constante Gewichte annahmen. Er fand einen Verlust

über Schwefelsäure :	bei 100°	115 bis 120°	160 bis 180°	200 bis 210°	250°
4 Proc.	7·65	8·82	17·02	19·42	20·40.

In der Rothgluth entwich sämmtliches Wasser unter Zurücklassung eines zusammengesinterten, doch nicht vollständig geschmolzenen Pulvers. — Winkelmessungen ergaben nur unbedeutende Abweichungen von den allgemein angenommenen Werthen.

H. How (2) fand in einem *Stilbit* von Annapolis County, Neu-Schottland :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	H_2O	Summe
57·32	17·28	7·57	2·10	16·52	100·79.

Derselbe untersuchte ferner zweierlei zeolithische Massen, welche mit Grünerde überzogen langgestreckte cylindrische Körper von ungefähr 5 cm Durchmesser im Trapp von Neu-Schottland bilden, jedenfalls Ausfüllungen ehemaliger Dampfcanäle :

(1) Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl., 626. — (2) Phil. Mag. [5] 1, 134; Jahrb. Min. 1876, 559.

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	H_2O	Summe
1.	58·47	8·72	13·60	3·35	15·81	99·95
2.	64·33	5·89	11·08	4·71	14·34	100·35.

A. v. Lasaulx (1) nennt *Pilinit* ein bisher für einen Zeolith gehaltenes Mineral, das in verfilzten Nadeln mit Quarz, Epidot und Desmin in Hohlräumen des Granits von Striegau, Schlesien, vorkommt. Mikroskopische Messungen ergaben ein rhombisches Krystallsystem. Wegen der Biegsamkeit der Nadeln ist Lasaulx geneigt, das Mineral den *Asbesten* beizuzählen. Als Formel giebt Er $Ca_2Al_2Si_5O_{15} + aq. = 2CaO, Al_2O_3, 5SiO_2, H_2O$:

SiO_2	Al_2O_3 Fe_2O_3	CaO	Li_2O	H_2O	Summe	Spec. Gew.
55·70	18·64	19·51	1·18 [1])	4·97	100	2·268 bei 15°.

[1]) Aus der Differenz bestimmt.

Spuren von MgO, Na_2O, K_2O.

F. Pisani (2) analysirte ein von Shepard *Ameesit* genanntes Mineral von Chester, Massachusetts. Die blafs apfelgrüne, talk- oder chloritartige Substanz bedeckt mit vereinzelten Rutilnadeln Diaspor und zeigt auf der ausgezeichneten Spaltungsfläche starken Perlmutterglanz :

SiO_2	Al_2O_3	FeO [1])	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
21·40	32·30	15·80	19·90	10·90	100·80	2·71.

[1]) Die Abwesenheit von Fe_2O_3 wurde ausdrücklich constatirt.

Eine zweite Shepard'sche Species, *Euchlorit*, ebenfalls von Chester, enthält nach demselben Analytiker :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	X [1])	K_2O Na_2O	Summe	Spec. Gew.
39·55	15·95	7·80	22·25	4·10	10·35	100	2·84.

[1]) Glühverlust.

Diese Zusammensetzung beweist, dafs der Euchlorit vielmehr ein *Glimmer* ist und kein Chlorit, an den er durch den Mangel an Elasticität der dunkelgrünen Blättchen erinnert. Shepard's (3) eigene Analyse hatte ergeben :

(1) Jahrb. Min. 1876, 358. — (2) Compt. rend. **83**, 166; Jahrb. Min. 1877, 95 u. 96. — (3) Sill. Am. J. [3] **13**, 231; Phil. Mag. [5] **3**, 319.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	H_2O	Spec. Gew.
35·51 bis 38·46	6·80	15·52	38·07	6·10	2·71.

N. Herzog von Leuchtenberg (1) vervollständigt Seine (2) Angaben über den *Leuchtenbergit* durch mikroskopische Untersuchung frischen und in der Zersetzung begriffenen Materials. An Einschlüssen sind Granaten, ferner theils würfelige, theils prismatische Gestalten, welche für Perowskit gehalten werden, endlich unbestimmbare Nadeln erkennbar. Die Verwitterung ändert die Farbe in eine gelbliche, später grüngraue, vermindert die Spaltbarkeit und läſst in gewissen Stadien die Masse von Körnern durchspickt erscheinen, von denen einige optisch auf Quarz reagiren.

C. Rammelsberg (3) fand in einem graugelben derben Mineral, *Ginilsit* von der Ginilsalp, Graubünden :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
38·75	4·83	16·32	26·52	9·48	3·73	99·63	3·404.
37·83	7·77	15·63	26·67	9·73	3·30	100·93	

A. v. Lasaulx (4) nennt *Aërinit* ein himmelblaues Mineral aus Spanien, das nach optischen Untersuchungen rhombisch, monoklin oder triklin, krystallisirt aber nur derb, erdig und undeutlich faserig vorkommt. Das Mikroskop zeigt, daſs das blaue Mineral nur das Bindemittel klastischer Bruchstücke von Quarz, Olivin, Feldspath und Augit bildet, die bis ein Drittel der Masse ausmachen. In Hohlräumen kommen auch zeolithische Mineralien vor. Lasaulx vergleicht das Mineral mit Chloropal und Gillingit.

1. Gesammtanalyse. — 2. Analyse des Salzsäureauszugs, der sich variabel erwies. Drei Versuche lieferten 18·278, 29·170 und 32·45 Proc. lösliche Substanz.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	48·528	7·551	32·785	1·167	3·586	0·900	6·158	100·675
2.	11·858	20·859	52·869	2·834	11·570	0·409	—	99·894.

Spuren von Alkalien. — Eine Bestimmung des Eisenoxyduls in 2. ergab 7·688 Proc. — Spec. Gew. = 2·9046 bis 3·1325.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 509. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 891. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 236; Jahrb. Min. 1877, 97. — (4) Vorläufige Mitth. in Jahrb. Min. 1876, 175; ausführl. in Jahrb. Min. 1876, 352.

C. Rammelsberg (1) erhielt bedeutend abweichende Resultate :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO[1])	CaO	MgO	X[2])	Summe	Spec. Gew.
1.	42·92	15·34	7·72	3·16	15·40	2·45	12·07	99·06	2·670.
2.	44·00	15·39	8·88	3·16	13·88	2·44	13·00	100·75	

1) Mit etwas Mn. — 2) Glühverlust.

C. U. Shepard (2) beschreibt als *Vanuxemit* ein weifses derbes Mineral von Sterling Hill, New Jersey, das in einem ockerigen Zersetzungsproducte von Zinkerzen vorkommt :

SiO_2	Al_2O_3	ZnO	H_2O	Spec. Gew.
35·64	11·70	32·48 bis 36	14·80 bis 19·88	2·5.

Silicate mit Vanadinaten, Arseniaten, Boraten, Fluoriden und Chloriden.

J. Blake (3) benennt *Roscoelith* ein glimmerähnliches Mineral, welches Er für einen Chromglimmer hielt, bis F. A. Genth Vanadium in demselben nachwies. Dasselbe findet sich in Lagen von 2 bis 12 mm Dicke und selten mehr als 50 bis 75 mm Länge in einem sehr stark zersetzten, gelblichen, bräunlichen oder grünlichen Gesteine, angeblich einem Porphyr, in welchem man auf Gold gebaut hatte, das besonders in der Form kleiner Blättchen zwischen den Roscoelithpartieen auftritt. Der Fundort ist der Granite Creek, Eldorado County, in der westlichen Sierra Nevada, Nordamerika. Das dunkelgrüne Mineral bildet theils strahlenförmige Knollen, theils überzieht es die Säume kleiner Spalten im Gestein und in einem dasselbe durchsetzenden Quarzgange. Die Krystallblättchen haben starken Glanz, brechen das Licht doppelt und verwittern zu einem lichtgelben Thone. Specifisches Gewicht = 2·33 (4). F. A. Genth (5)

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 234; Jahrb. Min. 1877, 97. — (2) Sill. Am. J. [3] **12**, 231; Phil. Mag. [5] **2**, 319. — (3) Sill. Am. J. [3] **12**, 31; Chem. News **34**, 46; Phil. Mag. [5] **2**, 156; Jahrb. Min. 1876, 992. — (4) Vgl. dagegen die Angaben Genth's in der folgenden Arbeit. — (5) Sill. Am. J. [3] **12**, 32; Chem. News **34**, 78.

publicirt Analysen des neuen Minerals, denen Er aber die Bemerkung vorausschickt, Er würde von einer Publication im Hinblick auf die höchst störenden Verunreinigungen abgesehen haben, wenn nicht die Grube auflässig und damit wenigstens vorläufig die Hoffnung erloschen wäre, besseres Material zu beschaffen. Die Verunreinigungen sind Gold, Quarz, Feldspath, ein dunkelgefärbtes und ein orangefarbenes Mineral. Hinsichtlich der Oxydationsstufe, in welcher das Vanadium auftritt, ergeben Seine Untersuchungen das sichere Resultat, daſs $V_6O_{11} = 2\,V_2O_3;\ V_2O_5$ vorliegt.

1. Relativ reinste Blättchen. — 2. Weniger rein. — 3. Noch unreiner, a. direct gefunden, b. nach Abzug der Verunreinigungen. — 4. und 5. Nur theilweise ausgeführte Analysen; in der letzteren wurde V_6O_{11} durch die Differenz bestimmt. — 6. Ein begleitendes chloritisches oder serpentinähnliches Mineral, vielleicht ein derber und unreiner Roscoelith.

	X[1])	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	V_6O_{11}	Y[2])
1.	(0·85)	47·69	14·10	1·67	2·00	Spur	0·19	7·59	22·02	4·96
2.	—	47·82	12·60	3·30	2·43	Spur	0·33	8·03	21·36	5·13
3a.	11 45	43·46	10·52	2·03	1·74	0·20	0·30	5·85	20·50	5·32
b.	—	48·60	11·76	2·27	1·95	0·23	0·34	5·98	22·92	5·95
4.	8·91	nicht bestimmt					5·96		n. best.	6·34
5.	(5·60)	46·81	15·78	1·58	2·31	Spur	0·60	8·89	20·16	3·87
6.	—	46·09	17·46	1·95	2·18	—	0·18	8·66	17·53	6·37.

1) Unlösliche Silicate, Quarz, Gold u. s. w. — 2) Glühverlust.

Summen: 1. = 100·22; 2. = 101·00; 3. = 100·87; 5. = 100; 6. = 100·42.

Spuren von Li_2O. — Spec. Gew. = 2·921 bis 2·938.

Hinsichtlich der von Genth angewandten Methoden begnügen wir uns mit einer Reproduction der Vanadiumbestimmung. Nach Abscheidung der übrigen Elemente wurde die Vanadinverbindung durch Schwefelwasserstoff zu V_2O_4 reducirt und nach Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch übermangans. Kalium wiederum oxydirt. Genth fügt bei, daſs Er sich überzeugt habe, wie die Menge der als Lösungsmittel angewandten Schwefelsäure ohne Einfluſs auf den Vorgang ist. Um die Oxydationsstufe des Vanadiums zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge des Minerals in verdünnter Schwefelsäure gelöst,

im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180° erhitzt und nach dem Erkalten titrirt, dann durch Schwefelwasserstoff reducirt und wieder titrirt.

A. v. Lasaulx (1) veröffentlicht einige neuere krystallographische Details und zwei weitere von Bettendorff ausgeführte Analysen Seines *Ardennits* (2), zum Beweise der gleichzeitigen Existenz eines Vanadin- und eines Arsenardennits.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CuO	V_2O_5	As_2O_5	H_2O
1.	27·50	22·76	1·15	30·61	1·83	1·38	0·17	0·53	9·33	5·13
2.	27·84	24·22		26·70	2·17	3·01	—	9·20	2·76	5·01.

Summen : 1. = 100·39; 2. = 100·91. — Spec. Gew. : 1. = 3·656; 2. = 3·643.

Andere Proben ergaben 1·83, 2·31, 2·53, 2·98 und 6·64 Proc. As_2O_5 und als allgemeine Regel, dafs der Ardennit mit helleren Nuancen arsenhaltig, der dunklere vanadiumhaltig ist. Da mit dem Lichterwerden der Farbe auch ein Trübwerden verbunden ist, so hält Lasaulx den Vanadinardennit für den ursprünglichen.

C. Bodewig (3) bestätigte durch optische und thermische Untersuchungen den monoklinen Charakter der *Datolith*krystalle.

E. H. Williams (4) beschreibt Verwachsungen zwischen *Turmalin* und Orthoklas. Die Turmalinkrystalle, welche in Quarz oder Orthoklas eingebettet liegen, entstammen einem Steinbruche in der Nähe von Port Henry, New-York. — H. Baumhauer (5) untersuchte die Aetzfiguren am *Turmalin* und *Topas*.

M. Websky (6) macht auf die Nähe der Winkelwerthe aufmerksam, welche zwischen gewissen Formen des *Lièvrits* einerseits und zwischen solchen am *Humit* (Typus I) andererseits besteht, so z. B. $\infty\check{P}2$ am Lièvrit mit $^1/_3\bar{P}\infty$ am Humit

(1) Jahrb. Min. 1876, 363. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1126; f. 1873, 1181; f. 1874, 1270. — (3) Pogg. Ann. 158, 230; Jahrb. Min. 1876, 770. — (4) Sill. Am. J. [3] 11, 273. — (5) Jahrb. Min. 1876, 1. — (6) Berl. Acad. Ber. 1876, 201; Jahrb. Min. 1876, 660.

(es werden einschliefslich der Flächenpaare im Ganzen je 9 Formen aufgeführt) und zeigt, dafs diese Isomorphie zum Ausdruck kommt, wenn man das bisherige Axenverhältnifs des Liëvrits

$$a : \bar{b} : \check{c} = 1 : 2{\cdot}258757 : 1{\cdot}505382$$

umwandelt in

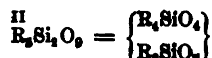
$$a' : \bar{b}' : \check{c}' = 1 : 0{\cdot}25007 : 0{\cdot}22142,$$

wobei a′ der ehemaligen c, c′ der b und b′ der a der Lage nach entspricht. Er constatirt ferner, dafs die von **Rammelsberg** (1) der empirischen Formel



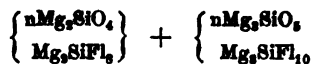
$$H_2Ca_2Fe_4FeSi_4O_{18}$$

gegebene Anordnung



$$\overset{II}{R}_5Si_2O_9 = \begin{Bmatrix} R_4SiO_4 \\ R_3SiO_5 \end{Bmatrix}$$

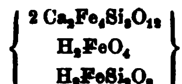
der von **Demselben** (2) für Humit und Chondrodit vorgeschlagenen



$$\begin{Bmatrix} nMg_2SiO_4 \\ Mg_3SiFl_8 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} nMg_3SiO_5 \\ Mg_3SiFl_{10} \end{Bmatrix}$$

insofern entspricht, als beide Verbindungen von 1 Molekül Halbsilicat mit 1 Molekül Drittelsilicat darstellen.

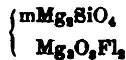
Die von **Rammelsberg** betonte Schwierigkeit, dafs, da Humit mit Olivin isomorph ist, seinerseits aber in ein Halb- und ein Drittelsilicat zerfällt, letzteres also mit dem Halbsilicat trotz chemischer Verschiedenheit isomorph sein müsse, glaubt **Websky** durch folgende Betrachtungen heben zu können. Olivin = $\overset{II}{R}_2SiO_4$, Chrysoberyll = $BeAlO_4$, Diaspor = H_2AlO_4 und Göthit = H_2FeO_4 sind isomorph, die betreffenden Verbindungen von Halbsilicaten und Drittelsilicaten aber lassen sich in Halbsilicate und Aequivalente von $\overset{II}{R}AlO_4$ oder $\overset{II}{R}FeO_4$ zerlegen. Zunächst für Liëvrit würde diefs ergeben:



$$\begin{Bmatrix} 2\,Ca_2Fe_4Si_3O_{12} \\ H_2FeO_4 \\ H_3FeSi_2O_8 \end{Bmatrix}$$

(1) Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl., 707. — (2) Ebenda, 437.

Um eine ähnliche Auffassung für Humit und Chondrodit durchzuführen, greift W e b s k y zu der Hypothese, Magnesium könne, besonders bei Gegenwart von Fluor, ein sechswerthiges Doppelatom constituiren und die Atomgruppen $Mg_2O_2Fl_2$ oder $Mg_3O_2Fl_4$ liefern. Eine Reihe von Chondrodit- und Humitanalysen führen dann ungezwungen zu


$$\begin{cases} mMg_2SiO_4 \\ Mg_2O_2Fl_2 \end{cases}$$

oder


$$\begin{cases} mMg_2SiO_4 \\ Mg_3O_2Fl_4 \end{cases}$$

worin m zwischen 5 und 10 schwankt und das Magnesium des zweiten Gliedes theilweise durch Eisen oder Aluminium vertreten sein kann. „Bei dem Humit vom Vesuv (II. Typus) scheint das Aluminium als Spinell und das Calcium als Flufsspath beigemengt zu sein.“ Die Chondrodit- und Humitanalysen werden in diesem Sinne berechnet, wobei es sich übrigens herausstellt, dafs die morphologisch unterscheidbaren Typen sich nicht auf verschiedene Verhältnisse zwischen Silicat und Oxyfluorid zurückführen lassen. — E. S. D a n a (1) vervollständigt Seine Untersuchungen (2) über *Chondrodit* und findet, dafs wenigstens die Krystalle des zweiten Typus nach ihren optischen Eigenschaften nicht dem rhombischen, sondern dem monoklinen System angehören. — Nach C. K l e i n (3) sind die vesuvischen Krystalle des Chondrodits vom dritten Typus ebenfalls monoklin. — Auch A. D e s C l o i z e a u x (4) schreibt aus optischen Gründen nur dem ersten Typus des *Humits* ein rhombisches Krystallsystem zu, dem zweiten und dritten Typus dagegen ein monoklines und zwar dem zweiten ein solches mit einem Prismenwinkel = 50°2′40″, dem dritten = 90°24′. Ausführliche Flächentabellen geben Uebersicht über die berechneten und gemessenen Winkel. Er schlägt vor, den Namen *Humit* für

(1) Sill. Am. J. [3] 11, 139; Jahrb. Min. 1876, 661. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1230. — (3) Jahrb. Min. 1876, 633. — (4) Phil. Mag. [5] 2, 286; Jahrb. Min. 1876, 640.

den ersten, *Chondrodit* für den zweiten Typus zu reserviren, für den dritten aber einen neuen, etwa *Klinohumit*, einzuführen. Gegen den von Websky (1) bei der Discussion der Zusammensetzung des Humits und Chondrodits eingeführten Formelapparat verwahrt Er sich energisch. — A. Scacchi (2) beschreibt Verwachsungen zwischen *Humit*krystallen und Olivin.

E. Bertrand (3) mafs *Melinophan*krystalle und bezieht sie auf das quadratische System, unter Nachweis der Flächen P und P ∞, während bisher rhombische Formen mit ∞P = 91° angenommen wurden. Die gewöhnlich als Spaltungsflächen nach 0P gedeuteten Flächen sind nach Ihm keine Producte der Spaltung, da sich an den Krystallen keine Andeutung von Spaltbarkeit nachweisen liefs.

C. Rammelsberg (4) analysirte *Leukophan* (Nr. 1 bis 4) und *Melinophan* (Nr. 6 bis 10) und bezieht ersteren auf die Formel



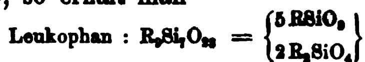
$$6\,NaFl + \left\{\begin{matrix} 13\,RSiO_3 \\ R_2SiO_4 \end{matrix}\right\} \quad (Nr.\ 5)$$

und letzteren auf



$$6\,NaFl + \left\{\begin{matrix} RSiO_3 \\ R_2SiO_4 \end{matrix}\right\} \quad (Nr.\ 11).$$

Setzt man in diesen Formeln $2Na = \overset{II}{R}$ und $2Fl = O$, also $6NaFl = 3\overset{II}{R}O$, so erhält man



$$\text{Leukophan} : R_9Si_7O_{23} = \left\{\begin{matrix} 5\,RSiO_3 \\ 2\,R_2SiO_4 \end{matrix}\right\}$$



$$\text{Melinophan} : R_{12}Si_7O_{26} = \left\{\begin{matrix} 2\,RSiO_3 \\ 5\,R_2SiO_4 \end{matrix}\right\},$$

„worin wohl mehr als ein Zufall liegt.“

	Fl	SiO_2	BeO	CaO	Na_2O	K_2O
1. (gef.)	6·57	47·03	11·73	23·61	11·26	0·30
2. (gef.)	6·53	n. best.	12·25	23·52	10·27	0·30
3. (gef.)	6·97	47·07	11·25	22·92	n. best.	
4. (gef.)	6·91	49·70	12·40	23·68	n. best.	
5. (ber.)	6·69	49·35	11·16	24·68	10·93	—

(1) Vgl. die eben citirte Arbeit. — (2) Jahrb. Min. 1876, 687. — (3) Compt. rend. 82, 711; Jahrb. Min. 1877, 204. — (4) Berl. Acad. Ber. 1876, 22; Zeitschr. geol. Ges. 28, 57.

	Fl	SiO_2	BeO	CaO	Na_2O	K_2O
1. (gef.)	5·73	43·66	13·31	26·82	8·55	1·40
2. (gef.)	5·43	41·40	13·81	29·05	n. best.	
3. (gef.)	6·39	44·32	13·84	29·93	n. best.	
4. (gef.)	n. best.	n. best.	14·04	30·10	7·21	0·59
5. (gef.)	n. best.	42·50	13·62	30·56	n. best.	n. best.
6. (ber.)	5·83	42·95	13·60	30·07	8·56	1·44.

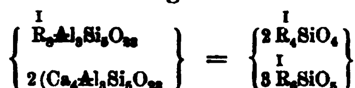
G. vom Rath (1) publicirt eine von Fleischer ausgeführte Analyse des *Sodaliths* aus dem Sodalithsyenit (Ditroït) des Gebirges von Ditro :

Cl	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Na	H_2O	Summe
6·08	38·66	32·81	0·95	1·04	13·28	3·93	2·36	99·11.

C. Rammelsberg (2) discutirt Scacchi's und G. vom Rath's Untersuchungen des *Mikrosommits* (3). Nach Ihm verbergen sich unter den dem Nephelin identischen Krystallen zweierlei Substanzen, deren eine Schwefelsäure enthält, während die andere frei davon ist. Die übrigen Bestandtheile (SiO_2, Al_2O_3, CaO, Na_2O, K_2O, Cl) sind für beide die gleichen. Das Silicat der ersteren ist



also das des Sodaliths u. s. w., während das Silicat der nur Chlor enthaltenden Verbindung nach



zusammengesetzt ist.

Titanate, Tantalate, Niobate, Vanadinate.

Nach G. König (4) wandelt sich der *Perowskit* von Magnet Cove, Arkansas, bald theilweise, bald gänzlich in eine grau-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 772. — (2) Berl. Acad. Ber. 1876, 699. — 3) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1147; f. 1873, 1182. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 774.

liche weiche Masse um, die Er analysirte und mit dem Namen *Hydrotitanit* belegte.

TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
82·82	7·76	2·72	0·80	5·50	99·60	3·681.

Derselbe (1) fand in einem Tantalat, das mit Beryll, Columbit, Samarskit und Granat in Yancey County, Nord Carolina, vorkommt :

Ta_2O_5	FeO	MnO	MgO	Summe
76·60	14·07	0·50	7·70	98·87.

Er zieht es zur Species *Tantalit*, wogegen A. Kenngott (2) nachweist, dafs es der Formel derselben *nicht* entspricht.

C. U. Shepard (3) betrachtet das früher von Ihm (4) als Columbit beschriebene Mineral als eine neue Species und nennt es *Hermannolith*. R. Hermann (5) fand bei einer wiederholten Analyse :

M_2O_5	FeO	MnO	Summe
78·10	12·56	9·34	100.

die Metallsäuren (M_2O_5) selbst aber in 100 Thl. zusammengesetzt aus 9 Proc. Untertantalsäure (Ta_2O_5), 19·1 Proc. Unterilmensäure (Il_2O_5) und 71·9 Proc. niobige Säure NbO_2. Hiernach würde der Hermannolith aus :

Ta_2O_5	Il_2O_5	NbO_2	FeO	MnO	Summe
7·029	14·917	56·154	12·560	9·340	100

bestehen und nach der Formel $2(2\,RO, 3\,NbO_2) + (RO, M_2O_5)$, in welcher $RO = MnO, FeO$ und $M_2O_5 = {}^1/_4\,Ta_2O_5, {}^3/_4\,Il_2O_5$ ist, zusammengesetzt sein.

E. S. Dana (6) mafs *Samarskit*krystalle von Mitchell County, Nordcarolina. Das Mineral kommt, oft in einem sehr zersetzten Feldspath eingebettet, in Glimmerschiefern vor, welche von granitischen Gängen durchbrochen werden. Es ist sammtschwarz, an den Kanten bräunlich durchscheinend und wird von einem oktaëdrisch krystallisirten Mineral (Mikrolith oder Pyro-

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 867. — (2) Jahrb. Min. 1877, 168. — (3) Sill. Am. J. [3] **11**, 140; Instit. 1876, 188. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1312. — (5) J. pr. Chem. [2] **13**, 386; Jahrb. Min. 1876, 662. — (6) Sill. Am. J. [3] **11**, 201.

chlor), Columbit und einem gelben Glimmer begleitet. Die Formen, von denen $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \breve{P} \infty$, P, ∞P, $\infty \breve{P} 2$, $\bar{P} \infty$, $3 \breve{P} {}^3/_2$ beobachtet wurden, lassen sich auf das Axenverhältniſs

Hauptaxe	:	Makrodiagonale	:	Brachydiagonale
0·949	:	1·883	:	1

beziehen, für welches sich der Säulenwinkel zu 122°46′ berechnet. Eine von Fräulein E. H. Swallow ausgeführte Analyse hatte ergeben :

X[1])	SnO_2	UO	FeO	MnO	CeO	YO	MgO	Z[2])
54·96	0·16	9·91	14·02	0·91	5·17	12·84	0·52	1·25.

1) Metallsäuren der Tantalgruppe. — 2) Unlöslicher Rückstand.

Auſserdem Glühverlust = 0·66. — Summe = 100·40.

V. v. Zepharovich (1) beschreibt eine neue Farbenvarietät des *Vanadinits* : morgenrothe Nadeln, vom Bleibergbau auf der Obir bei Kappel. — H. Baumhauer (2) untersuchte die Aetzfiguren am *Vanadinit*.

F. A. Genth (3) fand, daſs das von Ihm (4) auf Knabe's Autorität hin für ein Tellurat gehaltene Mineral kein Tellur, sondern Vanadium enthalte. Er nennt dasselbe, das sich in zeisiggrünen, nur selten traubigen Ueberzügen über Quarz in Begleitung von Gold, Weiſsbleierz, Kupferkies und Brauneisen auf mehreren Gruben des Silver Star Districts, Montana, namentlich aber auf der Iron-Rod- und der New-Career-Grube vorfindet, *Psittacinit*. Seine Analysen (Nr. 1 bis 5) führen zur Formel $3(3 PbO, V_2O_5) + (3 CuO, V_2O_5) + 6(CuO, H_2O) + 12 H_2O$, deren Werthe unter Nr. 6 berechnet sind.

	PbO	CuO	V_2O_5	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
1. (gef.)	41·36	14·34	14·64	7·42	15.13	1·29	2·72	n. best.	n. best.
2. (gef.)	50·17	16·66	19·05	n. best.			7·60		
3. (gef.)	42·89	14·72	15·87	n. best.	10·10	3·83	2·19	0·65	0·15
4. (gef.)	27·12	9·75	9·96	n. best.			48·84		
5. (gef.)	42·38	15·03	15·77	7·25	15·57		4·00		
6. (ber.)	58·15	18·95	19·32	7·58	—	—	—	—	—

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 561. — (2) Jahrb. Min. 1876, 411. — (3) Sill. Am. J. [3] 12, 35; Chem. News 34, 78. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1232.

H. E. Roscoe (1) nennt *Mottramit* eine bald krystallinische, bald derbe Incrustation auf dem Keupersandstein von Alderley Edge und Mottram St. Andrew's, Cheshire, England. Die dünnen, nur mitunter 3 bis 4 mm Stärke und noch seltener Wallnufsgröfse erreichenden Lagen sind entweder rothbraun, undurchsichtig und derb, oder bestehen aus sehr kleinen, im auffallenden Lichte schwarzen, im durchfallenden gelben Nädelchen. Die Resultate der unten gegebenen Analysen (Nr. 1 und 2, im Mittel Nr. 3) werden von Roscoe nach Abzug der als Beimengungen aufzufassenden Bestandtheile (Nr. 4) auf die Formel $(Pb, Cu)_3V_2O_8 + 2(Pb, Cu)(OH)_2$ (Nr. 5) bezogen.

	V_2O_5	PbO	CuO	FeO ZnO MnO	CaO	MgO	H_2O	H_2O[1]	SiO_2
1. (gef.)	16·78	50·49	19·72	2·52	2·61	0·37	3·63	0·22	0·87
2. (gef.)	17·49	51·45	18·48	2·52	1·64	0·16	3·63	0·22	1·25
3. (Mittel)	17·14	50·97	19·10	2·52	2·13	0·26	3·63	0·22	1·06
4. (corr.)	18·87	56·12	21·02	—	—	—	3·99	—	—
5. (ber.)	18·74	57·18	20·39	—	—	—	3·69	—	—

1) Hygroskopisch.

Summen : 1. = 97·21; 2. = 96·84; 3. = 97·03; 4. und 5. = 100. Spec. Gew. = 5·894. Spuren von As, Co und Na.

Phosphate, Arseniate.

O. E. Schiötz (2) analysirte den *Xenotim* von Hitterö :

P_2O_5	YO	CeO Al_2O_3	CaO	FeO	Fe_2O_3	Mn_2O_3	H_2O
31·88	54·88	8·24	0·18	0·87	2·93	0·13	1.56

Summe = 100·62.

G. vom Rath (3) beschreibt Zwillinge am *Turnerit* vom Binnenthale und aus der Corneraschlucht, Tavetsch. Wählt man die Stellung der Krystalle mit denen des Monazits übereinstimmend, so ist auch die Zwillingsebene mit der am Monazit beob-

(1) Lond. R. Soc. Proc. 25, 111; Jahrb. Min. 1877, 411. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 306. — (3) Jahrb. Min. 1876, 393.

achteten (Orthopinakoïd) identisch. — Ch. O. Trechmann (1) bestätigt durch genaue Messungen und optische Untersuchungen diese Uebereinstimmung und berechnet für die neu eingeführte Stellung das Axenverhältnifs :

Klinodiagonale	:	Orthodiagonale	:	Hauptaxe
0·95844	:	1	:	0·921696

und den Neigungswinkel = 77°18′. Durch eine qualitative Analyse wird ferner die schon früher von F. Pisani (2) angegebene Zusammensetzung aus Cerphosphat bestätigt.

A. Streng (3) beschreibt eine chemische Reaction, welche *Apatit* und *Nephelin* im mikroskopischen Schliffe unterscheiden läfst.

W. C. Reid (4) bespricht die mineralischen Phosphate und Superphosphate. Wir entnehmen der Arbeit die übersichtliche Zusammenstellung der Analysen der in England gebräuchlichsten Phosphorite.

1. bis 5. Cambridge-Koprolithen entstammen dem oberen Grünsand in Cambridgeshire, bilden graue, harte Knollen und sind entweder wirklich Koprolithen oder Concretionen um Knochen herum. Sie werden mit Recht den übrigen englischen (Suffolk, Bedfordshire, Buckinghamshire), den französischen und russischen vorgezogen, sollen aber neuerdings an Güte hinter den unten analysirten zurückstehen. — 6., 7. und 8. Koprolithen von Boulogne, Frankreich. — 9. bis 12. Suffolk-Pseudokoprolithen, mit Phosphaten imprägnirte Kalkconcretionen. — 13. Koprolithen aus Bedfordshire. — 14. Wicken-Koprolithen, eine arme Varietät aus Cambridgeshire. — 15. und 16. Russische Koprolithen. — 17. Süd-Carolina- oder Charleston-Phosphate sind von hohem Werthe. Sie entstammen Kreideschichten, stellen unregelmäfsige Knollen um Thierreste herum dar und liegen in Thon eingebettet. — 18. und 19. Lot- oder Bordeaux-Phosphate kommen aus den französischen Departements Lot und Lot-et-Garonne, wo sie in Adern und dünnen Lagern eines Kalksteins auftreten. Die Analysen beziehen sich auf die beste und auf eine arme Qualität. — 20. und 21. Nassauer Phosphorite, gewöhnlich sehr eisenreich, neuerdings wenig begehrt. Die Analysen geben Extreme, zwischen denen sich die betreffenden Werthe zu bewegen pflegen. — 22. bis 25. Spanische und portugisische Phosphorite, welche man als Estremadura-Phosphorit zusammenzufassen ge-

(1) Jahrb. Min. 1876, 593. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **25**, 568. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1240. — (4) Chem. News **34**, 48 und 55; Am. Chemist **7**, 103.

wöhnt ist. — 26. und 27. Norwegischer und 28. canadischer Apatit, Adern in krystallinischen Gesteinen bildend, wird nur in geringen Mengen in England eingeführt. — 29. und 30. Sombrero-Guano, in Wirklichkeit ein Phosphorit, wurde früher in Menge importirt, neuerdings nur selten. Die beiden Analysen geben Grenzwerthe. — 31. und 32. Navassa-Guano ist ein gleiches Material von der Insel Navassa. Auch hier geben die beiden Zahlenreihen Grenzwerthe an

	$Ca_3P_2O_8$	$CaCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	$CaFl_2$	$CaCl_2$	X[1]
1.	60·87	18·25	5·30	1·80	—	6·50
2.	58·52	12·47	3·49	2·20	—	6·04
3.	27·12[2]	11·66	4·44	3·00	—	6·22
4.	54·89	15·13	3·82	4·00	—	8·64
5.	57·09	13·27	3·24	4·38	—	6·93
6.	46·45	11·93	7·29	2·08	—	23·56
7.	48·0		20·00		—	28·1
8.	43·3		22·9		—	28·2
9.	53·4	17·5	10·4	1·4	—	9·7
10.	61·3	11·6	4·8	3·0	—	10·0
11.	52·5	12·2	8·5	4·3	—	12·2
12.	56	10	8	3	—	12
13.	50	8	8	4	—	20
14.	36	10	12	3	—	28
15.	33	5·5	6	3·5	—	43
16.	48		12		—	30·5
17.	54	14	8·5	2·5	—	15
18.	67·19	15·31	4·20		—	5·20
19.	55·45	8·30	12·86		—	19·13
20.	58	5	10	—	—	10
21.	65	8	15	—	—	12
22.	72	9	3·5	3·5	—	4
23.	78·7	—	8·8		—	11·4
24.	72·6	—	5·1		—	18·3
25.	80·6	4·2	2·0		—	12·3
26.	90·74	—	2·00	—	1·61	1·64
27.	91·13	—	—	1·59	4·28	—
28.	91·20	—	—	7·60	0·78	0·90
29.	69	2	7	1·5	—	1
30.	76	4	10	1·8	—	2
31.	55	4	28	1	—	4
32.	70	6	28	2	—	5

[1]) Unlösliche Silicate. — [2]) Wohl ein Druckfehler anstatt 57·12. Der Referent.

H. Baumhauer (1) stellte an *Pyromorphit-* und *Mimetesit*krystallen Aetzversuche an.

F. Field (2) annoncirt die Entdeckung eines neuen Minerals von Lostwithiel, Cornwall, nach der Formel 3 FeO, P_2O_5, 4 H_2O zusammengesetzt. Eine Analyse ist der Mittheilung nicht beigefügt.

J. H. Collins (3) beschreibt als *Henwoodit* ein in strahligen Kugeln von blauer oder blaugrüner Farbe auf Brauneisenstein von der West Phönix Grube, Cornwall, vorkommendes Mineral. Die Analyse ergab :

Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	CaO	CuO	Fe_2O_3	H_2O	X[1])	Summe
18·24	48·94	1·37	0·54	7·10	2·74	17·10	3·97[2])	100.

[1]) Verlust. — [2]) In dem uns allein zugänglichen Excerpt steht 3·07. Der Referent.

Spec. Gewicht = 2·67.

G. J. Brush (4) benutzte neue Vorkommnisse des *Durangits* (5), um durch G. W. Hawes wiederholt eine Analyse ausführen zu lassen. Kleinheit und dunklere Färbung unterscheiden die Krystalle von den früher untersuchten. Die Analyse ergab :

As_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Na_2O	Li_2O	Fl	Summe
53·11	17·19	9·23	2·08	13·06	0·65	7·67	102·99.

Nach Abzug einer dem Fluor äquivalenten Menge Sauerstoff = 3·23 giebt die Summe 99·76. — Spec. Gewicht = 4·07.

Diese Analyse mit der früheren verglichen zeigt eine Erhöhung des Eisengehalts auf Kosten des Aluminiums, wodurch sich die dunklere Färbung erklärt. Brush nimmt die Formel $(Na, Li)_3$, (Al, Fe, Mn), $As_2(O, Fl_2)_9$ an. — H. G. Hanks (6) giebt nähere Nachricht über die Art des Vorkommens des Minerals. Der Fundort ist die Barranca-Zinngrube, etwa 29 km nordwestlich von Coneto im mexicanischen Staate Durango, unter 23°50′ nördlicher Breite und 104°30′ westlicher Länge gelegen. Die kleineren

(1) Jahrb. Min. 1876, 411. — (2) Chem. News 34, 147. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 868. — (4) Sill. Am. J. [3] 11, 464; Jahrb. Min. 1876, 931. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 1236. — (6) Sill. Am. J. [3] 12, 274.

dunkleren Krystalle sind mit Zinnstein einem weifsen, im Wasser leicht zerfallenden Cämente eingebettet; die gröfseren helleren waren am Salband des Zinnerzganges, der eine Mächtigkeit von 10 bis 15 cm zeigt, aufgewachsen. Der gröfste bis jetzt gefundene Krystall ist 11 zu 19 mm und wiegt über 3 g. Die zahlreichen Zinnerzgänge der Gegend (man zählt gegen 600) sind sehr verschieden mächtig, die gröfseren (1 bis 1·5 m) gewöhnlich weniger reich (20 bis 26 Proc. Zinnstein), als die schmäleren, die bis 68 Proc. enthalten. Wo die Gänge, die neben Zinnerz und der oben erwähnten weifsen Masse noch Flufsspath, Kalkspath, Chalcedon und Topas führen, durch Terraineinsenkungen geschnitten werden, kommt das Erz ausgewaschen vor; doch kann der Durangit nicht auch von solcher secundärer Lagerstätte stammen : das beweist der trotz der geringen Härte (= 5) gute Erhaltungszustand der Krystalle.

G. vom Rath (1) mafs die *Skorodit*krystalle von Dernbach (2) und bestimmte das Axenverhältnifs zu :

a : b : c = 0·86730 : 1 : 0·95580 = 0·9074 : 1·0462 : 1

die drei Kanten der Grundpyramide aber zu :

Makrodiagonale Polkante	= 102°52′
Brachydiogonale „	= 114°40′
Mittelkante	= 111° 6′

W. v. Beck (3) analysirte eine dunkelleberbraune oder indigoblaue Masse, welche auf einer neuentdeckten Lagerstätte von Silbererzen (4) im Troitzker Bezirke des Gouvernements Orenburg vorkommt und deutet sie als ein Gemenge von *Skorodit* mit Brauneisen und Chlorbromsilber.

1. bis 3. Analysen. — 4. bis 6. Dieselben nach Abzug der Silberverbindungen und des Kalkes.

(1) Jahrb. Min. 1876, 394. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1237. — (3) Jahrb. Min. 1876, 162. — (4) Vgl. diesen Jahresber. unter Chloride und Bromide.

	AgClAgBr[1])	CaO	Fe_2O_3	As_2O_5	H_2O	Summe	Spec. Gew.
1. (gef.)	5·78	2·18	36·80	42·37	13·43	100·56	
2. (gef.)	6·41	2·07	36·73	41·44	13·43	100·08	
3. (gef.)	9·25	1·48	35·40	40·44[2])	13·43	100	3·064.
4. (corr.)	—	—	39·75	45·75	14·50	100	
5. (corr.)	—	—	40·10	45·24	14·66	100	
6. (corr.)	—	—	39·66	45·30	15·04	100	

1) Einschliefslich geringer Spuren Gangart. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Carbonate, Nitrate, Sulfate, Sulfate mit Carbonaten.

H. Laspeyres (1) beschreibt *Strontianit*krystalle von Hamm, Westphalen, welche im Gegensatze zu den gewöhnlich spitzen Formen des Strontianits stumpfe Pyramiden und Brachydomen aufweisen.

Ueber *Aragonit* als Incrustation eines Meteoriten, siehe daselbst.

A. Damour (2) analysirte einen sogenannten Alabaster, der unter dem Namen *Onyx von Tecali* neuerdings in grofsen Mengen zur Ausführung von Ornamenten aus Mexico nach Frankreich importirt wird. Das Material läfst wellige Lagen erkennen, ist milchweifs, gelblichweifs oder blafsgrün, mitunter rothbraun geadert. Die Werthe der Analyse A. sind unter B. als Carbonate gruppirt :

	CO_2	CaO	MgO	FeO	MnO	H_2O	Summe	Spec. Gew.
A.	43·52	50·10	1·40	4·10	0·22	0·60	99·94	2·77.

Spuren von Kieselsäure.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	H_2O	Summe
B.	89·46	2·92	6·60	0·36	0·60	99·94.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch in anderen Kalken (Doppelspath von Island, Kreide) ein Gehalt von Mangan nachgewiesen.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 431. — (2) Compt. rend. 82, 1085.

G. vom Rath (1) fand an einem *Kalkspath*krystall von Elba ein Skalenoëder, welches nur annähernd auf $-{}^{8}/_{5}R\,{}^{9}/_{4}$ oder $-{}^{3}/_{2}R\,{}^{20}/_{9}$ beziehbar ist, in Wirklichkeit vielmehr irrationale Axenschnitte zu besitzen scheint. Ein an derselben Combination entwickeltes $-2R$ stimmte genau mit den Winkeln des Kalkspaths überein, auch enthielt das Mineral nur Spuren von Magnesia. — A. Des Cloizeaux (2) bemerkt zu der Arbeit, daſs Ihn selbst ein so complicirtes Symbol wie $-{}^{31}/_{20}R\,{}^{67}/_{31}$, auf welches Rath's Messungen führen, nicht veranlassen kann, von der Annahme des Gesetzes der einfachen rationalen Axenschnitte abzusehen. — G. vom Rath (3) beschreibt ferner eigenthümliche Fortwachsungserscheinungen an einem Krystall von Oberstein. Ein Rhomboëder $-2R$ trägt eine groſse mittlere und drei seitliche, auf die Ecken aufgesetzte Spitzen der Combination $-{}^{1}/_{2}R\,4\,.-2R$. — Ueber Verwachsungen von *Kalkspath-* und Quarzkrystallen siehe unter Quarz (4). — J. H. Kloos (5) beschreibt hemimorphe *Kalkspath*krystalle von Brigels, Tavetsch.

N. v. Kokscharow (6) berechnet aus sehr sorgsamen Messungen folgende Axenelemente für *Kalkspath* und *Dolomit*:

	Hauptaxe : Nebenaxe	Rhomboëderwinkel
Kalkspath	0·854628 : 1	105° 4′0″
Dolomit	0·831933 : 1	106°16′0″.

Nach E. Boricky (7) ordnen sich die *Ankerite* der allgemeinen Formel



$$\left\{\begin{matrix} CaFeC_2O_6 \\ n\,CaMgC_2O_6 \end{matrix}\right\}$$

unter, in welcher n = $^{1}/_{2}$, 1, $^{4}/_{3}$, $^{3}/_{2}$, $^{5}/_{3}$, 2, 3, 4, 5, 10. Für $n < 2$ wird der Name *Ankerit* reservirt, für = und > 2 der neue: *Parankerit* eingeführt. Die einfachsten Verhältnisse $n = 1$ und $n = 2$ werden als Normalankerit und Normalparankerit

(1) Pogg. Ann. **159**, 414; Jahrb. Min. 1876, 770. — (2) Jahrb. Min. 1877, 161. — (3) Pogg. Ann. **159**, 418. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1226. — (5) Jahrb. Min. 1876, 418. — (6) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 47. — (7) Min. Mitth. 1876, 47; Jahrb. Min. 1876, 560.

bezeichnet, die übrigen Verhältnisse durch Vorsetzen griechischer Buchstaben unterschieden. Es werden in diesem Sinn die vorhandenen Ankeritanalysen ausführlich discutirt. An neuen Analysen sind folgende in der Arbeit enthalten, theilweise von Bílek ausgeführt :

1. Aus silurischen Eisensteinlagern vom Giftberge bei Komorau, Böhmen. — 2. Adern im Kohlensandsteine von Rapic bei Kladno, Böhmen. — 3. Adern im Kohlensandsteine von Lubna bei Rakonitz, Böhmen. — 4. Adern, mitunter auch Krystalle, in dem Kohlensandstein von Schwadowitz, Böhmen. — 5. Adern in der Schieferkohle von Ploskov bei Lubna. — 6. Graulichweifse Rhomboëder auf Sphärosiderit von Duby bei Kladno.

1. ist mit n = 1 ein Normalankerit, 2. bis 5. mit n = 2 Normalparankerite, 6. mit n = $^{3}/_{2}$ ein γ-Ankerit.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	X[1])	Summe	Spec. Gew.
1.	50·70	21·66	29·87	—	—	102·23	3·07
2.	51·30	29·12	20·11 ($FeCO_3$ + $MnCO_3$)		—	100·53	2·974
3.	50·10	30·27	18·14	0·46	0·22	99·19	2·956
4.	52·20	29·12	18·38	Spur	—	99·70	2·970
5.	50·73	28·40	19·84	Spur	—	98·97	2·955
6.	50·98	25·16	23·32	—	—	99·46	2·976.

[1]) Unlöslicher Rückstand.

C. U. Shepard (1) bezeichnet eine feinkörnige, licht orangegelbe, von Asbest und Sussexit durchsetzte Masse als *Calcozinkit*. Der Fundort wird nicht angegeben, ist aber dem Zusammenhange nach Franklin, New-Jersey.

CO_2	ZnO	CaO	H_2O	MnO	Summe	Spec. Gew.
5·80	81·00	7·56	4·26	Spur	98·62	3·95.

V. L'Olivier (2) veröffentlicht einen sehr eingehenden Bericht über Vorkommen und Gewinnung des *Natronsalpeters* in Südamerika. Wir entnehmen der Arbeit folgende Analysen dreier Proben aus dem Becken des Flusses Loa im Norden von Bolivien :

	$NaNO_3$	Na_2SO_4	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCO_3$	SiO_2 Fe_2O_3	X[1])
1.	51·50	8·99	21·08	8·55	0·43	0·12	0·90	6·00
2.	49·05	9·02	28·95	4·57	1·25	0·15	2·80	3·18
3.	18·60	16·60	33·80	2·44	1·62	0·09	3·00	20·10.

[1]) Unlösliche Substanzen. — In 2. Spuren von KJ.

(1) Sill. Am. J. [3] **12**, 231; Phil. Mag. [5] **2**, 319. — (2) Ann. chim. phys. [5] **7**, 289.

N. v. Kokscharow (1) abstrahirt aus zahlreichen Messungen von *Schwerspath*krystallen das Axenverhältniſs a : b : c = 1·61004 : 1·22803 : 1 und die Winkel $\bar{P}\infty$ = 78°18′46″; $\breve{P}\infty$ = 105°19′56″; $\infty\bar{P}2$ = 77°40′10″.

E. F. Neminar (2) maſs einen *Barytocölestin*krystall von Imfeld im Binnenthale, namentlich behufs Entscheidung der Frage, ob Barytocölestin in seinen Winkelverhältnissen, der chemischen Zusammensetzung entsprechend, die Mitte zwischen Baryt und Cölestin hielte. Es ergab sich, daſs dieſs nicht der Fall sei, der Barytocölestin vielmehr noch über Baryt hinaus liegt, wie ein Vergleich der Axenverhältnisse zeigt :

Baryt nach Dana :	0·81459 : 1 : 1·31207
Barytocölestin nach Neminar :	0·81992 : 1 : 1·25596
Cölestin nach Arzruni :	0·76964 : 1 : 1·25506.

Einige der aus dem Axenverhältniſs für Barytocölestin sich ergebenden Winkel sind, der Naumann'schen Aufstellung des Baryts entsprechend :

$\breve{P}\infty$ = 105°5′30″; $\infty\breve{P}2$ = 79°25′; $\bar{P}\infty$: P = 44°4′30″.

W. Stoddart (3) bespricht das *Cölestin*-Vorkommen im englischen Keuper von Bristol. Er wies in der Asche der Pflanzen, die auf den Cölestein führenden Mergeln wachsen, Strontium nach, während es den Pflanzen, welche auf benachbarten Liasschichten gesammelt wurden, fehlte.

P. Klien (4) beschreibt Krystallgruppen von *Gyps* aus dem miocänen Thone von Sütel in Ostholstein. Die einzelnen Krystalle sind nicht zwillingsartig mit einander verwachsen und berühren sich in krystallographisch undefinirbaren Flächen. Sie enthalten rostbraune Einschlüsse von Brauneisen und schwärzliche, vermuthlich organischer Natur. Beigefügt sind der Arbeit krystallotektonische Studien über Gyps auf Grund von Anätzungsversuchen. — E. Reusch (5) begleitet Laspeyres'

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 50. — (2) Min. Mitth. 1876, 59. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 867. — (4) Pogg. Ann. **157**, 611; Jahrb. Min. 1876, 556. — (5) Min. Mitth. 1876, 67.

Arbeit über den *Gyps* (1) mit einigen polemischen und erläuternden Bemerkungen.

Nach E. W. Morley (2) bestehen Efflorescenzen, die auf dem Goat Island des Niagaraflusses die Schiefer an geschützten Stellen sparsam überziehen, aus 41·9 Proc. *Bittersalz* neben 23·9 Proc. Gyps, 2·1 Proc. Kalium- und Natriumsulfat, 24·3 Proc. in Wasser unlöslichen und 7·8 Proc. auch in Säure unlöslichen Substanzen. Der in Wasser unlösliche Theil bestand des Näheren aus 4·15 MgO, 8·12 CaO, 0·85 Al_2O_3, 1·83 Fe_2O_3 und 9·2 aus der Differenz bestimmter Kohlensäure. Aufserdem enthielten die Ausblühungen Chlor in Spuren.

H. Schwarz (3) widmet dem *Kainit* von Kalusz, Galizien, eine Arbeit wesentlich technischen Inhalts : Gewinnung des Kaliumsulfats aus demselben. Wir entnehmen dem Aufsatze die Analysen zweier Proben von Roh-Kainit :

K_2SO_4	$MgSO_4$	NaCl	$MgCl_2$	X[1])	Y[2])	Summe
21·55[3])	18·21	29·02	12·79	2·38	16·05	100
22·77	17·20	28·92	14·60	5·65	15·86	100.

[1]) Thon. — [2]) Wasser und Verlust. — [3]) Mit Platinchlorid bestimmt; eine Bestimmung mit weins. Natrium ergab 22·68 Proc.

Es entspricht diefs einem Gemenge von etwa 51 Proc. Schönit (K_2SO_4, $MgSO_4 + 6\,H_2O$), 24 bis 29 Proc. Chlornatrium, 17 bis 19 Proc. Chlormagnesium (mit 2 Aeq. Wasser) und 2 bis 6 Proc. Thon.

J. H. Collins (4) bezieht die Zusammensetzung eines bläulichgrünen Stalactiten, wie sie unten reproducirt wird, auf die Formel $CuSO_4$, CuH_2O_2, $3\,Al_2H_6O_6$, $12\,H_2O$. Das Mineral stammt von St. Agnes, Cornwall und hat den Namen *Enysit* erhalten.

SO_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	CuO	CO_2	H_2O	Summe	Spec. Gew.
8·12	3·40	29·85	1·35	16·91	1·05	39·42	100	1·59.

Nach Domeyko (5) kommt im Thal von San Francisco, bei Santiago, Chile, ein Sulfat vor, das nach der Alaunformel

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1243. — (2) Am. Chemist 7, 179. — (3) Dingl. pol. J. 219, 345. — (4) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 868. — (5) Compt. rend. 82, 451.

zusammengesetzt ist, aber als einwerthiges Element Kupfer, als sechswerthiges Eisen enthält. Vom Kupfervitriol unterscheidet es sich durch helleres Blau. Der Wassergehalt erwies sich variabel.

H. Laspeyres (1) bestätigt durch neue Analysen die Richtigkeit Seiner Untersuchungen des *Maxits* (2), den Er nach wie vor auf die Formel $H_{10}Pb_{18}C_9S_5O_{56} = 5\,PbSO_4,\ 9\,PbCO_3,\ 4\,PbO,\ 5\,H_2O$ bezieht. Nur Seine älteren Angaben über das specifische Gewicht corrigirt Er zu 6·445 bis 6·509.

H_2O CO_2	PbO	SO_3	Summe
9·818	81·797	8·082	99·697.

Fluoride, Chloride, Jodide, Bromide, Oxychloride, Organoïde.

H. Baumhauer (3) untersuchte die Aetzfiguren am *Flufsspath*.

Eine Arbeit Wöhler's über *Pachnolith* soll erst im folgenden Jahresbericht besprochen werden, da die Debatte über dieselbe wesentlich dem nächsten Jahre angehört.

G. Tschermak (4) beschreibt am *Steinsalze* von Szlatina, Comitat Marmaros, eine eigenthümlich schalige Textur, durch Schlag entstanden. An Stellen, welche bei der Gewinnung der Salzblöcke von schweren, rasch auf einander folgenden Schlägen erschüttert wurden, bildeten sich 3 bis 4 cm grofse Näpfchen, die sich vom umgebenden körnigen Steinsalze leicht loslösen lassen und eine concentrische schalige Textur besitzen. Obgleich an eine bis zur Schmelzung führende Erhöhung der Temperatur durch die Stöfse nicht zu denken ist, so glaubt doch Tschermak annehmen zu können, dafs durch diese Temperaturerhöhung die Plasticität des Steinsalzes vermehrt worden

(1) J. pr. Chem. [2] 13, 370; Jahrb. Min. 1876, 776. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1200; f. 1874, 1282. — (3) Jahrb. Min. 1876, 602. — (4) Min. Mitth. 1876, 242.

sei. — P. Groth (1) untersuchte die Elasticität des *Steinsalzes* in verschiedenen krystallographischen Richtungen, indem Er die Schallgeschwindigkeit in Stäben bestimmte, welche senkrecht zur Würfel- und zur Dodekaëderfläche geschnitten waren. Er fand für das Verhältnifs des Elasticitätscoëfficienten normal zu ∞O, zu demjenigen normal zu ∞O∞ den Werth 1 : 1·19, ein Resultat, welches sehr nahe mit dem Werthe übereinstimmt, den Voigt durch eine wesentlich verschiedene Untersuchungsmethode, elastische Biegung dünner, in verschiedenen Richtungen geschnittener Stäbchen, gleich 1 : 1·22 gefunden hatte.

Nach J. Spiller (2) ist der Keupersandstein von Guy's Cliffe am Avon, Warwickshire, England, oft bis zu 1·5 m Mächtigkeit mit einer schwarzen schleimigen Masse bedeckt, die wesentlich aus Chloriden, namentlich *Calciumchlorid* besteht. Die Erscheinung wird auf das Vorhandensein verborgener Salzlager gedeutet und aufser der Incrustation selbst (A) auch ein benachbarter glimmeriger Sandstein (B) analysirt, der frei von der theerartigen Bedeckung war.

	KCl	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	X [1])	Summe
A.	1·21	11·03	3·81	27·15	14·55	Spur	42·25	100.

[1]) Wasser und pflanzliche Substanzen.

	X [1])	Al_2O_3 Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Y [2])	Summe
B.	95·64	1·24	2·00	0·66	0·46	100.

[1]) Sand und Glimmer. — [2]) Wasser und Verlust.

Schwache Spuren von Chlor, aber keine Sulfate.

W. v. Beck (3) bestimmte das Erz einer im Troitsker Bezirk des Gouvernements Orenburg neu entdeckten Lagerstätte als ein *Chlorbromsilber* der Formel 3 AgBr, 2 AgCl. Es kommt in mikroskopisch kleinen Krystallen und in Platten in den ockerigen Salbändern eines in krystallinischen Schiefern aufsetzenden Quarzganges vor, gemengt mit Skorodit (4).

1. Analyse. — 2. Werthe der Formel.

(1) Pogg. Ann. 157, 115. — (2) Chem. Soc. J. 1876, 1, 154. — (3) Jahrb. Min. 1876, 162. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1263.

	AgBr	AgCl	Summe
1. (gef.)	66·83	33·17	100
2. (ber.)	66·28	33·72	100.

Eine Probe enthielt auch Jod.

Nach Domeyko (1) ist eine mit Schwerspath und Bleivitriol gemengte gelbe amorphe Substanz aus den Silberminen von Caracoles, Chile, eine Verbindung von Chlor und Jod mit Silber und Quecksilber.

T. C. Cloud (2) analysirte *Atacamit* von Yorke's Halbinsel, Südaustralien :

Cu	Cl	CuO	X[1])	H_2O[2])	Summe
13·73	15·38	55·91	1·47	13·51	100.

1) Rückstand. — 2) Aus der Differenz bestimmt.

Der Verfasser besitzt Handstücke, welche einen Kern von Rothkupfererz zeigen mit einer Rinde von Atacamit bis 2·5 mm Dicke und solche in allen Stadien der Umwandelung zu Malachit. In einem Strome von atmosphärischer Luft erhitzt entwickelte der Atacamit Sauerstoff, während Kupferchlorür sublimirte und Kupferoxyd zurückblieb; ein Vorgang, den Field durch die Gleichung :

$$CuCl_2 + 3\,CuO + 4\,H_2O = Cu_2Cl_2 + 2\,CuO + O + 4\,H_2O$$

darstellt.

Domeyko (3) beschreibt als *Daubréeit* eine erdige, gelblich- oder graulich-weiſse Masse mit perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in reichlicher Fülle in der Grube Constancia am Cerro de Tazna, Bolivien, finden soll. Wird von der Analyse (A.) Wasser und Eisenoxyd abgezogen (B.), so weist die Zusammensetzung auf ein Oxychlorid der Formel $4\,Bi_2O_3$, $BiCl_3$(C.) hin, das die Mitte zwischen den beiden künstlichen $2\,Bi_2O_3$, $BiCl_3$ und $6\,Bi_2O_3$, $BiCl_3$ halten würde.

	Bi_2O_3	$BiCl_3$	H_2O	Fe_2O_3	Summe	Spec. Gew.
A. (gef.)	72·60	22·52	3·84	0·72	99·68	6·4
B. (corr.)	76·38	23·62	—	—	100	bis
C. (ber.)	76·16	23·84	—	—	100	6·5.

(1) Compt. rend. 82, 451. — (2) Chem. News 34, 254. — (3) Compt. rend. 82, 922; Jahrb. Min. 1876, 664.

L. Meyn (1) publicirt ausführliche Studien über die Lagerstätten des *Bernsteins* der norddeutschen Tiefebene. — Lebert (2) hält ein von O. Fraas im Libanon entdecktes Harz für verschieden von Bernstein und nennt es *Libanit*. C. John's (3) Untersuchungen beziehen sich offenbar auf dasselbe Material. Derselbe unterscheidet drei Varietäten, eine gelbe durchsichtige (Analyse Nr. 1), eine gelbbraune nur kantendurchscheinende (Nr. 2), eine brüchige rothbraune bis blutrothe (Nr. 3). Asche enthielten sämmtliche Proben nur in minimaler Menge, Schwefel 1. = 0·36 Proc., 2. = 0·32 Proc., 3. = 0·56 Proc. Im Destillat von 1. und 2. liefs sich Bernsteinsäure, in demjenigen von 3. daneben noch Ameisensäure nachweisen. John bestimmt 1. und 2. als *Bernstein*, 3. als *Schraufit* (4).

	C	H	O
1.	80·75	10·02	9·23
2.	80·29	10·57	9·14
3.	72·22	8·73	19·05.

J. P. Kimball (5) beschreibt das Vorkommen des *Grahamits* (6) in Mexico, speciell das der Cristogrube im nordwestlichen Theile des Staates Vera Cruz. Die Masse tritt als Gang zwischen Schiefern uad als eine mit dem Gange zusammenhängende Decke der Schiefer gegen das überlagernde Conglomerat auf, ist halb körnig, spaltbar und säulenförmig abgesondert. Eine von W. Wallace ausgeführte Analyse gab an flüchtigen Stoffen 62·14 Proc. (nämlich 61·32 Proc. Leuchtgas, 0·46 Proc. Schwefel und 0·36 Proc. Wasser), während die 37·86 Proc. Coaks 31·63 Proc. Kohlenstoff, 0·37 Proc. Schwefel und 5·86 Aschenbestandtheile enthielten. Als ursprüngliches Material sowohl für den Grahamit als den Albertit (7) nimmt Kimball Petroleum an, das durch Verlust an Wasserstoff und Aufnahme von Sauerstoff sich zu dem festen Material umgewandelt hat.

(1) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 171. — (2) N. Arch. ph. nat. **57**, 13. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 255. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1246. — (5) Sill. Am. J. [3] **12**, 277. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866, 959. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1863, 845.

A. H. Church (1) untersuchte den *Dysodil* von Rott (nicht Rotl, wie Church schreibt) bei Bonn. Um die beigemengten Sulfate zu entfernen und die sonstigen Aschenbestandtheile zu verringern, wurde die Probe längere Zeit mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, jedoch mit wenig Erfolg, wie der hohe Procentsatz an Asche in der folgenden Analyse zeigt. Bei 100° getrocknet lieferte der so präparirte Dysodil 50·00 Proc. Asche, 28·88 Proc. Fe_2O_3, 1·17 S, 34·56 C und 5·03 H. Eine zweite mit Wasser und stärkerer Salzsäure behandelte Probe ergab 33·67 Proc. Asche und 1·13 N. Hieraus würde sich die Zusammensetzung des organischen Körpers im Dysodil wie folgt berechnen :

C	H	S	N	O
69·01	10·04	2·35	1·70	16·90.

Es bleibt aber zweifelhaft, ob aller Schwefel zur organischen Verbindung gehört, oder ob er theilweise als Eisenkies vorhanden ist.

H. Abich (2) beschreibt die *Organoïde* der Halbinsel Abscheron am kaspischen Meere. Die neuerdings durch zahlreiche Bohrungen theilweise gehobenen Petroleumschätze entstammen 2 bis 3 verschiedenen Horizonten und steigen in den Bohrlöchern unter sehr hohem Drucke auf. In einer Schürfgrube bei Balachani entdeckte Abich eine bräunliche sandsteinähnliche Schicht, von alluvialen thonigen Sanden überlagert, nach unten reich an bräunlich gefärbten Concretionen und in echten Sandstein übergehend. C. Schmidt analysirte die Masse :

X[1])	NaCl	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$CaCO_3$	Y[2])	Z[3])	Summe
10·150	0·011	0·008	0·034	0·126	0·053	9·382	33·059	47·177	100.

[1]) Flüchtige Stoffe; hiervon Wasser und bei 100° flüchtig 1·690 Proc., bei 100 bis 110° 0·793, über 110° 7·667 Proc. — [2]) Silicate und in Fluorwasserstoff lösliche Kieselsäure. — [3]) In Fluorwasserstoff unlöslicher Quarzsand.

Die unter Y aufgeführten Silicate bestanden des Näheren aus :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
29·405	1·799	0·529	0·005	0·345	0·223	0·429	0·324	33·059.

(1) Chem. News **24**, 155. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. **21**, 493.

Es stellt demnach das Gestein ein Gemenge von etwa 10·1 Proc. Naphtha und Paraffin, 0·3 Proc. Meeressalzen, 9·4 Proc. Muschelfragmenten, 10·4 Proc. Feldspath mit etwas Glimmer und 68·8 Proc. Quarzsand dar. Die mineralisch-klastischen Gemengtheile werden von H. Abich mit gewissen, allerdings nur von dem jenseitigen Ufer des kaspischen Meeres bekannten krystallinischen Gesteinen in Verbindung gebracht, welche ihrem Alter nach noch nicht bestimmt sind, sich petrographisch aber (nach Untersuchungen von G. Sievers) den quarzführenden Hornblendeandesiten anschliefsen. — C. Schmidt untersuchte ferner einen *Ozokerit*, nach Abich ein Umschmelzungsproduct aus einer mit der oben untersuchten geologisch gleichen Schicht, 8·5 km westlich von Balachani gefunden. Es ergaben sich 63·81 Proc. in Benzol lösliche Stoffe (aus Oel und aus bei etwa 41⁰ schmelzendem Paraffin bestehend), 16·50 Proc. in Benzol unlösliche organische Substanz und 20·69 Proc. Glührückstand. Letzterer lieferte auf 100 Thl. berechnet :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O Na_2O	Summe
64·89	11·63	5·15	9·88	2·49	6·96	100.

Es würde diefs ein dolomitischer Thon mit Oligoklasrückständen sein.

A. v. Lasaulx (1) beobachtete auf Schwefelstufen von Girgenti kleine lichtbraune Würfel und würfelige Zwillinge, mit einer Quarzhaut innig verwachsen und mit Schwefel, Kalkspath und Cölestin gemengt. Beim Erhitzen werden die Würfel grün, blau und endlich tief schwarzblau, nach welcher Reaction Lasaulx den Namen *Melanophlogit* vorschlägt. Eine mit sehr wenig Material ausgeführte Analyse ergab :

SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	SrO	SO_3	H_2O	Summe
86·29	0·7	2·8	7·2	2·86	99·85.

Spec. Gew. = 2·03 bis 2·04, der geglühten Substanz 1·95.

(1) Vorläufige Mittheilung in Jahrb. Min. 1876, 175; ausführlicher in Jahrb. Min. 1876, 250; Nachtrag hierzu in Jahrb. Min. 1876, 627; vgl. auch die Bemerkung Sandberger's in Jahrb. Min. 1877, 508.

Wird der Gehalt an Eisen und Strontian, letzterer mit 1·3 Proc. SO_3 als Cölestin, abgezogen, so bleiben als wesentliche Bestandtheile nur Wasser, Schwefelsäure und Kieselsäure übrig. Auf welche Weise Silicium und Schwefel hier verbunden erscheinen, bleibt eine offene Frage. V. v. Zepharovich (1) veröffentlicht einige ergänzende Notizen. A. Brezina (2) erinnert an das von A. Guyard (H. Tamm) (3) unter dem Namen *Sulfuricin* oder *Silex sulfuricin* beschriebene Mineral. Nimmt man in der Guyard'schen Analyse, deren Summe 108 (und nicht 98, wie wir, einen Fehler durch einen neuen Fehler corrigirend, behauptet hatten) ergiebt, statt 8·57 Fe_2O_3 nur 0·57 an, so stimmt die Zusammensetzung auffallend mit der des Melanophlogits überein.

Pseudomorphosen; Versteinerungsmittel.

F. E. Geinitz (4) publicirt sehr umfassende Studien über *mikroskopische Beschaffenheit der Pseudomorphosen.* Wir müssen uns begnügen, einige Seiner Schlüſssätze zu reproduciren. Es lassen sich wesentlich *zwei* Bildungsweisen der Pseudomorphosen nachweisen, die *Umhüllung* (oft mit folgender Ausfüllung), oder die *Verdrängung.* Die erstere Form der Bildung ist die häufigere. Wo die Umwandlung scheinbar von innen ausgeht, sind stets in das Innere der Krystalle ragende Sprünge nachweisbar. Die Kalkspathmasse, welche sich in Pseudomorphosen von *Chalcedon* und *Hornstein nach Kalkspath* vorfindet, ist kein Zersetzungsrückstand, sondern ein Neubildungsproduct. Die *Chalcedone* von Trestyan sind Pseudomorphosen *nach Fluſsspath*, von dem sie kleine neugebildete Würfel enthalten. Die Beschaffenheit einiger *Quarze* in Formen des *Kalkspaths* weist auf Mitwirkung von Fluoralkalien beim Umwandlungs-

(1) Jahrb. Min. 1876, 627. — (2) Min. Mitth. 1876, 243. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1227. — (4) Jahrb. Min. 1876, 449.

procefs hin. *Flufsspath* wird in eine krystallinische, dem *Steinmark* ähnliche Masse zersetzt, *Augit* giebt ein mit einer Rinde von *Grünerde* umgebenes Gemenge von *Kalkspath* und *Magneteisen*. Im *Boracit*, der auch im reinen Zustande doppelbrechend ist (1), geht die Zersetzung von Fasern aus, die senkrecht zu den Krystallflächen stehen. Die umgewandelten *Leucite* von Oberwiesenthal bestehen aus *Sanidin* und *Kaliglimmer*. Für die Entscheidung der Frage, ob der *Martit* als selbstständige Mineralspecies oder als Pseudomorphose nach *Magneteisen* aufzufassen ist, bietet die mikroskopische Untersuchung keinen Anhaltspunkt dar.

E. Döll (2) beschreibt eine Anzahl von Pseudomorphosen von Waldenstein in Kärnthen : *Magneteisen nach Eisenglimmer*, ockeriges *Rotheisenerz nach Magnetkies*; ferner (3) von Joachimsthal : *Strahlkies nach Sternbergit*, von Kapnik : *Eisenkies nach Bournonit* (*Rädelerz*) und *nach Fahlerz*. Tetraëdrische Formen von Schemnitz und Sichla, Ungarn, sind Pseudomorphosen entweder ebenfalls *nach Fahlerz* oder *nach Kupferkies*. Eine Entscheidung ist nicht zu treffen, weil keine nur theilweise zu Eisenkies umgewandelte Krystalle vorkommen, aus deren Beschaffenheit sich sicher auf den ursprünglichen Körper schliefsen liefse. — Derselbe (4) fand aufserdem, wie wir, ein Uebersehen corrigirend, nachträglich (5) bemerken, Pseudomorphosen von *Lichtrothgültig nach Sprödglaserz* von Przibram, gebildet durch Ersetzunng des Antimons durch Arsen unter Abscheidung eines Theils des im Sprödglaserze enthaltenen Schwefelsilbers als Silberglanz. Die Formen des letzteren Minerals werden jetzt ebenfalls von Lichtrothgültig getragen. — F. Sandberger (6) erhielt Quecksilbererze aus Mexico, welche alle Stadien des Uebergangs von *Antimonglanz* zu *Zinnober* darstellen. Einzelne Stücke sind reiner Antimonglanz, nur an den Kanten etwas zu

(1) Vgl. hierzu die Notiz in Jahrb. Min. 1877, 394. — (2) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 44. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 144 und 171. — (4) Min. Mitth. 1874, 87. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1288. — (6) Jahrb. Min. 1875, 874; N. Rep. Pharm. 25, 107.

Stiblith umgewandelt, aber vollkommen frei von Quecksilber. In einem weiteren Stadium der Umsetzung ist der Stiblith mit schwarzem *Metazinnober* (1) imprägnirt, in einem letzten endlich liegt *Zinnober* vor, der aber noch die Blätterdurchgänge, mitunter auch Flächen des Antimonglanzes erkennen läfst. Zur Erklärung des Umsetzungsprocesses wird darauf aufmerksam gemacht, dafs die Imprägnationen von Metazinnober in Stiblith zugleich späthigen Gyps führen. Da nun das dem Schwefelcalcium verwandte Schwefelbaryum Schwefelquecksilber löst, so war vielleicht das erstere das später zu Gyps umgewandelte Lösungsmittel des Quecksilbers. Die Umsetzung des Metazinnobers zu Zinnober ist experimentell bereits nachgewiesen. Nach einer späteren Notiz (2) ist es wahrscheinlicher, dafs der von Barcena beschriebene *Livingstonit* (nach englischen Quellen Schwefel, Antimon und Quecksilber enthaltend und mit Antimonglanz isomorph) das Muttermineral der Pseudomorphosen ist. Der nähere Fundort ist Huitzuco. — G. Tschermak (3) fand ein Mineralaggregat von der Koralpe, Kärnthen, aus Kalkspath, aus zu *Talk* gewöhnlich vollkommen umgewandeltem *Grammatit* (nur selten noch mit einem Kerne unzersetzten Materials) und aus *Olivin*, der nur wenig *serpentinisirt* ist, bestehend. — Ueber Umwandlungen von *Enstatit* zu *Steatit* siehe oben (4) — A. v. Lasaulx (5) beschreibt Rhomboëder, die mit Scheelit bei Traversella vorkommen und aus kleinen Kalkspathen der Combination $R . R_3 . R_5$, bisweilen auch $\infty P 2$, aufgebaut sind. Nach allerdings nur annähernden Messungen sind die Rhomboëder stumpfer als das Grundrhomboëder des Kalkspathes, das auch von Traversella unbekannt ist. Sie werden daher als Pseudomorphosen von *Kalkspath nach Braunspath* oder nach *Magnesit* gedeutet. Hinsichtlich der Erklärung des umwandelnden Processes bietet sich die doppelte Annahme dar, dafs entweder gypshaltiges Wasser den Dolomit unter Auslaugung von

(1) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1273. — (2) Jahrb. Min. 1876, 281. — (3) Min. Mitth. 1876, 65. — (4) Vgl. diesen Jahresber. S. 1233. — (5) Jahrb. Min. 1876, 258.

Bittersalz in Kalk umgewandelt hat, oder dafs kohlens. Magnesia bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolframsäure auf den Dolomit einwirkte. Es mufs sich dann nach experimenteller Erfahrung kohlens. Kalk und wolframs. Kalk bilden, während wolframs. Magnesia in Lösung bleibt. Das Verknüpftsein der Rhomboëder mit Scheelit läfst die letztere Erklärung als die wahrscheinlichere gelten.

Krocker (1) fand im Oberschenkelknochen eines Ursus spelaeus aus der Höhle bei Olkusz, Russisch-Polen, neben Spuren von Fl und Fe 7·27 Proc. H_2O, 7·53 Proc. organische Substanz (davon 0·79 Proc. N), 46·37 Proc. CaO, 0·11 Proc. MgO, 4·33 Proc. CO_2 und 34·18 Proc. P_2O_5 (in Summe 99·79).

(1) Aus „Der Landwirth“ in Dingl. pol. J. 222, 444.

Chemische Geologie.

Metamorphismus.

J. Roth (1) kritisirt einige Folgerungen, welche Dölter und Hörnes (2) aus Ihren mit dolomitischen Kalken angestellten Lösungsversuchen gezogen hatten. — R. Hörnes (3) bekämpft die Hoppe-Seyler'sche Hypothese (4) der *Dolomitbildung*, indem Er betont, dafs die Annahme erhöhter Temperatur, namentlich zurückgeführt auf Eruptionen vulkanischen Materials, den geologischen Verhältnissen speciell Südtirols widerspricht.

W. King und T. H. Rowney (5) bilden Schliffe des *Serpentinfelses* vom Cap Lizard, Südengland, ab und besprechen sie, um die metamorphische Natur auch dieses Serpentins zu beweisen. Besonders machen sie auf die pseudo-organischen Figuren in den Schliffen aufmerksam. — K. Pettersen (6) berichtet über *Serpentin* und *Olivinfels* im nördlichen Norwegen. Für gewisse dieser Serpentine scheint die Entstehung aus Olivinfels bewiesen, andere weisen auf Gabbro als Muttergestein hin. — E. Dathe (7) beschreibt *Olivinfels*, *Serpentin* und *Eklogit* aus dem sächsischen Granulitgebiete. Von ersterem werden *Granitolivinfels*, *Diallagolivinfels* und *Enstatitolivinfels* als Varietäten unterschieden und in ihm in Uebereinstimmung

(1) Min. Mitth. 1876, 69. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1260. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 76. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1257. — (5) Phil. Mag. [5] 1, 280. — (6) Jahrb. Min. 1876, 613. — (7) Jahrb. Min. 1876, 225 und 337.

mit J. Lemberg (1) das *einzige* Muttergestein der Serpentine nachgewiesen, während der Eklogit der Serpentinisirung nicht unterliegt. Wir entnehmen der Arbeit eine von Leuckart ausgeführte Analyse des Diallagolivinfelses von Mohsdorf.

SiO_2	MgO	CaO	FeO	Fe_2O_3	Al_2O_3	H_2O	Summe
41·990	31·490	1·841	1·659	9·143	6·734	7·094	99·951.

H. Unger (2) analysirte die von H. Rosenbusch (3) beschriebenen *metamorphischen Gesteine* aus den Vogesen.

1. Weicher normaler Thonschiefer, rothbraun, deutlich schieferig, von Steige. — 2. Mit 1. übereinstimmender Schiefer vom Littelsbacher Thal bei Hohwald. — 3. Knotenschiefer zwischen Dudenbach und Hasselbachthal, noch ziemlich deutlich geschiefert. — 4. Knotenschiefer aus dem Andlauthale, undeutlich geschiefert. — 5. Knotenschiefer zwischen Dudelbach und Hasselbachthal mit sehr deutlichen Knoten. — 6. Uebergang vom Knoten- zum Andalusitschiefer aus dem Andlauthale. — 7. bis 9. Andalusitschiefer aus der nächsten Nähe des Granits, krystallinische Gemenge aus Quarz, Glimmer und Andalusit darstellend; 7. vom Kiehnberg, 8. von Landsberg, 9. zwischen Landsberg und Kiehnberg. Aus den Resultaten der Partialanalysen wird für das zuletzt genannte Gestein folgende mineralische Zusammensetzung berechnet: 36·75 Proc. Quarz, 24·79 Proc. Andalusit, 27·56 Proc. Magnesiaglimmer, 7·26 Proc. Magneteisen, 0·74 Proc. Titaneisen. — 10. Porphyrartiger Granitit, der Urheber der Metamorphosen. — 10a. Kalifeldspath des Granitits, von Quarz innig durchwachsen. Die mineralische Zusammensetzung des Granitits wird zu 35·14 Proc. Orthoklas (mit K : Na = 3 : 1), 31·30 Proc. Plagioklas (Na_2 : Ca = 2 : 3), 24·54 Proc. Quarz, 1·04 Proc. Titaneisen, 10·69 Proc. Magnesiaglimmer und 1·65 Proc. Eisenoxyd berechnet.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	57·320	Spur	25·270	6·430	1·308	0·220	1·050	0·660	2·582	2·170	3·770
2.	57·425	0·125	27·319	8·165	0·787	Spur	0·656	0·891	3·263	Spur	2·771
3.	63·87	—	22·12	7·28	1·08	„	0·09	0·06	1·63	0·97	3·51
4.	60·20	Spur	27·09	3·38	2·22	„	0·95	0·65	1·245	0·470	4·40
5.	58·28	„	20·77	7·79	1·94	„	2·57	1·86	3·44	1·24	3·39
6.	56·680	—	27·900	6·377	0·290	„	0·710	1·070	3·765	0·826	2·700
7.	58·810	Spur	24·383	7·380	0·495	0·201	0·890	1·700	2·509	0·983	2·170
8.	54·11	—	30·77	3·500	6·010	Spur	1·510	1·180	0·878	1·210	1·450
9.	58·273	0·190	25·378	5·382	5·148	„	0·820	2·596	Spur	Spur	1·990
10.	68·967	0·309	14·797	2·320	0·850	0·010	3·815	1·150	4·538	2·460	0·707
10a.	66·852	—	18·432	1·082	—	—	0·084	0·022	11·475	2·958	0·033.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1262. — (2) Jahrb. Min. 1876, 785. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1254.

Summen : 1. 100·780; 2. = 101·402; 3. = 100·61; 4. = 100·605; 5. = 101·280; 6. = 100·318; 7. = 100·615 (unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. Der Referent); 8. = 100·618; 9. = 99·777; 10. = 99·923; 10a. = 100·938.

Spec. Gew. : 1. = 2·790; 2. = 2·812; 3. = 2·828; 4. = 2·881; 5. = 2·879; 6. = 2·850; 7. = 2·820; 8. = 2·773; 9. = 2·823; 10. = 2·680.

Die Analysen führen zu keinem Gesetz hinsichtlich der Abnahme oder des Wachsens der Menge eines Bestandtheils mit dem Grad der Metamorphose, für welche demnach als die wahrscheinlichste Annahme die einer molekularen Umwandlung bleibt. Versuche, den Andalusit künstlich darzustellen, ergaben negative Resultate, dagegen gelang es auf verschiedenen Wegen, den Thonschiefer in einen halb krystallinischen Zustand überzuführen.

Krystallinische und metamorphische Schiefer; ältere Eruptivgesteine.

E. Kalkowsky (1) behandelt das *Glimmerschiefer*gebiet von Zschopau im sächsischen Erzgebirge. Wir entnehmen der Arbeit folgende von G. Aarland ausgeführte Analysen :

1. Gneifsglimmerschiefer zwischen Gornau und Weifsbach. — 2. Sehr frischer Glimmerschiefer von der Höhe zwischen dem Schiefshause bei Zschopau und dem Truschbach.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])
1.	70·10	7·72	5·59	3·05	0·62	1·25	9·08		2·44
2.	73·40	2·24	5·13	3·81	2·26	2·31	3·17	7·23	0·41.

1) Glühverlust.

In 1. Spuren von Mn und Pb, in 2. solche von Pb und P_2O_5. — Summen : 1. = 99·85; 2. = 99·96.

O. Lüdecke (2) behandelt die *Glaukophan führenden Gesteine* der Insel Syra. Die in der Arbeit mitgetheilten Mineralanalysen sind gehörigen Ortes (3) berücksichtigt worden.

(1) Zeitschr. geol. Ges. 28, 682. — (2) Zeitschr. geol. Ges. 28, 248. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 1232 und 1241.

P. Schweitzer (1) fand in einem feinkörnigen *Gneifs* der Insel Manhattan (Stadt Newyork) :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Fe	S	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	X[1])
57·20	19·51	9·52	0·59	0·67	4·40	5·73	0·28	2·13	0·48.

[1]) Glühverlust.

Summe = 100·51. — In Salzsäure waren 9·99, in Kalilauge 3·74 Proc. löslich.

Die mineralischen Bestandtheile einer grobkörnigeren Varietät desselben Fundorts hatte Er (2) schon früher analysirt.

Ch. de la Vallée Poussin und A. Renard (3) behandeln die *Porphyroïde* der französischen Ardennen.

J. D. Dana (4) beschreibt die Gesteine, welche den die Ebene von New-Haven westlich begrenzenden Höhenzug zusammensetzen. Es sind metamorphische Gebilde, vermuthlich altsilurischen Alters, die aber petrographisch dem eruptiven Dolerit, Diabas und Melaphyr sehr nahe stehen; ein Verhältnifs, welches Dana durch die Einführung der Worte *Metadolerit Metadiabas* und *Metamelaphyr* kennzeichnet. Dolerit wird bei dieser Nomenclatur nicht, wie in Deutschland üblich, auf Eruptivgesteine *tertiären* Alters beschränkt, sondern als chloritfreies Gestein den Chlorit führenden Diabasen entgegengestellt. G. W. Hawes (5) stützt die Arbeit durch eine Reihe von Analysen, indem Er denen dieser metamorphischen Gesteine diejenigen des entsprechenden Eruptivmaterials beisetzt, um die petrographisch-chemische Identität beider Klassen zu beweisen.

1. *Metadolerit* von Stoeckel's Farm, krystallinisch-körnig. An mineralischen Bestandtheilen werden 55 Proc. Augit, 41 Proc. Labrador und 3 Proc. Titaneisen berechnet.

2. *Dolerit* vom West Rock, New-Haven, eruptives Gestein, zum Vergleich beigefügt.

3. *Metadiabas* vom Einschnitt der Derbyeisenbahn ; lichtgrüne, feinkörnige Varietät, nach den mikroskopischen Untersuchungen aus Augit, Chlorit, Labrador und Titaneisen bestehend. Aus dem Fehlen des kohlens. Calciums

(1) Am. Chemist **6**, 457. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1297. — (3) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 750. — (4) Sill. Am. J. [3] **11**, 119. — (5) Sill. Am. J. [3] **11**, 122.

wird geschlossen, dafs sich Chlorit gleichzeitig mit den übrigen Bestandtheilen gebildet hat, nicht auf Kosten des Augits.

4. *Metadiabas*, südlich von Maltby Park, durch Feldspath porphyrartig, im Uebrigen aus denselben Bestandtheilen zusammengesetzt. Ob auch Anorthit vorkommt, ist wegen Unreinheit der getrennt untersuchten Feldspathe nicht entscheidbar, aber unwahrscheinlich.

5. *Diabas* vom Saltonstallsee, eruptives Gestein.

6. *Metamelaphyr* von Stoeckel's Farm, kryptokrystallinisch. An componirenden Mineralspecies werden 44 Proc. Augit, 53 Proc. Oligoklas und 3 Proc. Titaneisen berechnet.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	TiO_2	H_2O
1.	50·36	14·57	2·48	8·31	0·46	11·13	7·62	3·04	0·44	1·70	0·78
2.	51·78	14·20	3·59	8·25	0·44	10·79	7·63	2·14	0·39	—	0·63
3.	48·20	14·12	2·00	7·41	1·24	11·50	8·19	2·60	0·28	1·58	2·20
4.	48·61	17·81	0·25	8·46	0·20	11·16	7·76	2·77	0·47	1·35	1·63
5.	49·28	15·92	1·91	10·20	0·37	7·44	5·99	3·40	0·72	—	3·90
6.	55·07	14·18	7·20	1·92	0·30	9·03	5·98	4·11	0·37	1·56	0·72.

In 1. Spuren von Cr; in 2. 0·14 Proc. P_2O_5; in 5. 1·14 CO_2. — Summen: 1. = 100·89; 2. = 99·89; 3. = 99·27; 4. = 100·47; 5. = 100·27; 6. = 100·44. — Spec. Gew. 1. = 3·04; 2. = 3·03; 3. = 3·02; 4. = 3·01; 5. = 2·86; 6. = 2·99.

G. W. Hawes (1) discutirt ferner im gleichen Sinne die Gesteine von New-Hampshire.

1. *Hornblende* aus dem *Metadiorit* von North Lisbon. Die Gesteine lassen sich nach ihrem Gehalte an Kieselsäure als *Oligoklas*- und als *Labrador-Metadiorit* bestimmen.

2. *Metadiabas* von Littleton.

3. *Metadiabas*, Hornblende neben Augit und Chlorit enthaltend. — Die Schliffe von 2. und 3. zeigen Structuren, welche von Hawes als Organismen gedeutet werden.

4. *Metadiabasschiefer* von Hanover, analysirt von Pease.

5. *Metadolerit* von Littleton, Hornblende, die aus dem Augit entstanden zu sein scheint, enthaltend.

6. *Thonschiefer* von Woodville, runzelig, nur mit Spuren krystallinischer Gemengtheile; „demohngeachtet besitzt er eine chemische Zusammensetzung, welche einen guten Granit gegeben hätte, wenn günstige Umstände es erlaubt hätten."

(1) Sill. Am. J. [3] **13**, 129.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	H_2O
1.	49·03	13·72	—	9·84	0·40	11·22	11·96	—	2·40	—	0·90
2.	45·56	16·57	0·36	9·40	0·20	8·01	10·34	1·20	2·55	1·20	3·93
3.	48·79	16·97	1·69	8·97	0·20	9·98	6·98	—	3·30	1·10	2·65
4.	46·55	19·26	2·58	9·73	0·25	9·07	6·67	0·09	3·31	0·52	2·39
5.	40·25	13·62	5·46	10·36	—	10·31	8·86	0·59	1·96	6·53	0·74
6.	60·49	19·35	0·48	5·98	—	1·08	2·89	3·44	2·55	—	3·66.

In 2. 1·02 Proc. CO_2.

Summen : 1. = 99·47; 2. = 100·34; 3. = 100·63; 4. = 100·42; 5. = 98·68; 6. = 99·92.

Spec. Gew. : 2. = 2·96; 3. = 2·96; 4. = 3·03.

W. L. Umlauft (1) publicirt Beiträge zur Kenntniſs der *Thonschiefer*.

H. Rosenbusch (2) behandelt die Zusammensetzung und Structur *granitischer* Gesteine. Unter theilweiser Verwendung schon früher eingeführter Namen schlägt Er folgende Nomenclatur vor: *Muscovitgranit* (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Kaliglimmer), *Granitit* (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Magnesiaglimmer), *Amphibol-* oder *Hornblendegranit* (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Hornblende), *Granit* (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Kaliglimmer, Magnesiaglimmer), *hornblendeführender Granit* oder *magnesiaglimmerführender Amphibolgranit* (Quarz, Orthoklas, Plagioklas, Magnesiaglimmer und Hornblende). Als ein nicht selten auftretender Gemengtheil porphyrartiger Granitite wird Pyroxen nachgewiesen. Ausführlich werden die Structurübergänge von Granit (speciell Hornblendegranit) zu Quarzporphyr (Vogelsang's *Granophyre*) besprochen und zwei extreme Varietäten aus den Vogesen durch Unger analysirt.

1. Typisch granitische Varietät aus dem Andlauthale unterhalb Hohwald; 2. porphyrische Varietät aus dem Kirneckthal bei der Fontaine Laquiante.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	71·785	17·518	2·279	1·026	1·892	0·778	2·890	2·045	0·818
2.	68·629	17·184	3·586	0·204	2·414	1·111	3·667	2·110	1·066.

Summen : 1. = 101·031; 2. = 99·971.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 872. — (2) Zeitschr. geol. Ges. **28**, 369; Jahrb. Min. 1877, 544.

K. A. Lossen (1) beschreibt ähnliche Structurübergänge aus dem Harze. — E. E. Schmid (2) untersuchte die *Feldspathe* des *Granits* vom Ehrenberg bei Ilmenau (3).

1. *Oligoklas* aus einer mittelkörnigen Varietät von der Saigerhütte. — 2. *Orthoklas* aus grobkörnigem Gesteine ebendaher, das zugleich viel Voigtit (4) führt :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	61·52	21·58	1·42	4·92	0·35	6·94	2·29	1·28	100·25
2.	65·02	19·96	0·51	0·43	0·10	4·89	7·20	1·16	99·27.

A. Cossa (5) analysirte den *Syenit* von Biella :

SiO_2	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
59·367	0·588	0·260	17·928	2·021	6·766	4·165	1·827	6·678	1·287.

Aufserdem 0·380 Glühverlust, Wasser und Kohlensäure. Summe = 101·207.

Aus diesen analytischen Daten und aus dem specifischen Gewichte des Gesteins (2·710) im Vergleich zu denen der Orthoklaskrystalle (2·573) und der Hornblendekrystalle (3·157) berechnet A. Cossa 76·5 Proc. Orthoklas und 23·5 Proc. Hornblende als Bestandtheile des Gesteins; eine Berechnung, gegen welche A. Kenngott (6) gewichtige Einwände erhebt.

Nach H. Gorceix (7) findet sich ein *Epidotfels*, gleichzeitig mit Dioriten glimmerreichen Gneifsen der Serra Mantiqueira in der brasilianischen Provinz Minas Geraes eingelagert. Des Cloizeaux bestätigte durch Messungen an einzelnen Krystallen, dafs das Gestein wesentlich aus Epidot neben sehr wenig Quarz und einzelnen Flecken Eisenocker besteht. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MgO	X[1])	Summe	Spec. Gew.
38·5	25·1	23·2	10·4	Spur	2·6	99·8	3·40[2]).

1) Glühverlust. — 2) Nach dem Glühen 2·86.

E. Laufer (8) bespricht die *Porphyrite* und die *Quarzporphyre* der Umgegend von Ilmenau. Der Arbeit sind zahl-

(1) Zeitschr. geol. Ges. [illegible], 405. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] [illegible], 90 und 97. — (3) Vgl. diesen Jahresber. unter „Diorit" und „Quarzporphyr". — (4) Vgl. Jahresber. f. 1856, 864. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 874. — (6) Jahrb. Min. 1877, 169. — (7) Compt. rend. [illegible], 688; Jahrb. Min. 1877, 306. — (8) Zeitschr. geol. Ges. [illegible], 22.

reiche Analysen beigegeben. — E. E. Schmid (1) publicirt die von Laufer ausgeführte Analyse eines *Quarzporphyrs* vom Grenzhammer auf dem Ehrenberg bei Ilmenau (2).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	H_2O	Summe
77·11	10·60	1·02	11·36	0·12	0·24	0·49	100·94.

E. Zickendrath (3) analysirte den *Kersantit* von Langenschwalbach, Nassau. Die petrographische Untersuchung ergab als wesentliche Bestandtheile Oligoklas und Glimmer in wechselnden Verhältnissen, daneben stark zersetzten Augit, Magneteisen, Apatit, Eisenkies, Carbonate, mitunter Quarz. Auf Klüften kommt ein dem Melanolith ähnliches Mineral vor.

1. Dicht von Adolfseck. — 2. Grobkörnig von Heimbach. — 3. Oligoklas aus dem Gestein von Heimbach. — 4. Glimmer aus dem Gestein von Adolfseck.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Fl
1.	54·94	7·69	9·58	4·37	1·58	3·031	5·11	4·026	2·47	1·49	0·22
2.	53·16	7·96	9·24	4·77	1·23	3·05	6·64	3·06	2·97	1·77	0·04
3.	63·40	20·87	Spur	—	—	Spur	2·87	3·48	7·55	0·85	—
4.	40·80	11·89	18·87	—	—	11·94	3·68	10·63	—	0·55	1·05.

Aufserdem an CO_2 in 1. = 4·32; in 2 = 4·06; an P_2O_5 in 1. = 0·91, in 2. = 1·204; an S in 1. = 0·089, in 2. = 0·17.

Summen : 1. = 99·77; 2. = 99·34; 3. = 99·13; 4. = 99·41.

Spec. Gew. : 1. = 2·75; 2. = 2·86; 3. = 2·66; 4. = 2·92.

In 1. und 2. Spuren von Cu. Ni und Cl.

Nach diesen Daten berechnet der Verfasser die mineralische Zusammensetzung zu :

	1.	2.
Oligoklas	32·17	37·61
Glimmer	27·10	15·88
Eisenkies mit Spuren von Kupferkies	0·167	0·32
Zersetzter Augit	10·09	14·19
Apatit	1·98	2·62
Magneteisen	2·74	4·5
Carbonate	9·82	9·52
Quarz	13·74	14·67.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 2, 103. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1285 und unter „Diorit". — (3) Würzburg, 1875; Jahrb. Min. 1875, 753.

E. Kalkowsky (1) beschreibt *Syenite*, *Kersantite* (*dichte Glimmerdiorite*) und *Glimmerporphyrite* aus dem sächsischen Erzgebirge. — F. Zirkel (2) definirt den *Kersanton* als einen kalkspathhaltigen, quarzführenden Glimmerdiorit ohne alle Hornblende.

C. Dölter und E. Mattesdorf (3) analysirten einen aus Plagioklas, Orthoklas, Hornblende, Augit, Glimmer und Magneteisen bestehenden *Monzonit* vom Agnelloberge, Südtirol. Durch porphyrartige Structur erinnert das Gestein stark an Melaphyr.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	X[1])
52·53	19·48	11·07	Spur	6·61	1·53	3·17	2·71	2·34.

[1]) Glühverlust.
Summe = 99·44.

E. E. Schmid (4) giebt in Seiner Arbeit über den Ehrenberg bei Ilmenau (5) folgende Analysen der *Diorite* und ihrer mineralischen Bestandtheile :

1. und 2. Hornblendereiche Varietäten, sogenannte Hornblendeschiefer. — 3. bis 6. *Hornblenden* des Diorits : 3. bei der Herrenmühle; oberhalb der Schneidemühle; 5 oberhalb der Spinnerei; 6. bei der Schwärzfabrik. — 7. und 8. *Feldspathe* des Diorits, von Brockhoff analysirt.

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Summe
1.	47·26	0·30	16·40	14·26	9·98	7·87	3·00		0·37	99·59[1])
2.	52·37	0·59	14·60	15·55	8·21	5·12	2·45	0·13	1·07	99·89[1])
3.	43·26	0·82	16·44	12·18	10·98	10·84	—	—	2·57	97·04
4.	45·85	0·45	13·10	19·07	10·89	4·19	—	—	2·53	96·08
5.	43·19	0·55	19·03	19·55	11·69	2·62	—	—	3·18	99·81
6.	46·07	Spur	12·93	19·89	10·69	5·00	—	—	1·53	96·11
7.	50·96	—	29·11		13·22	—	3·81	1·25	1·45	99·80
8.	52·74	—	28·90		6·65	—	6·19	3·10	1·90	99·38[1]).

[1]) Unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. Der Referent.

Der Feldspath wird als *Labrador*, die Gesteine in Folge dessen als *Labradordiorite* bestimmt. Da sie fast reine Gemenge von

(1) Jahrb. Min. 1876, 136. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 71. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 33. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. [2] 3, 56; Jahrb. Min. 1876, 566. — (5) Vgl. diesen Jahresber. S. 1285 und 1286.

Hornblende und Feldspath sind, kann man sich zur Berechnung der mineralischen Zusammensetzung des specifischen Gewichts bedienen, nachdem dasjenige der beiden Gemengtheile gesucht worden war. Es ergaben sich folgende Zusammensetzungen:

1. und 2. Sogenannter Amphibolit vom Westabhange des Berges; 3. und 4. grobkörniger Diorit: 3. von der Herrenmühle, 4. oberhalb der Schneidemühle; 5. und 6. feinkörniger Diorit: 5. bei der Schneidemühle, 6. bei der Spinnerei.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Spec. Gew. des Gesteins	3·021	2·929	2·970	2·965	2·979	2·912
„ „ der Hornblende	—	—	3·067	3·120	—	3·115
„ „ des Labradors	—	—	2·731	2·782	—	2·701
Hornblende in Proc.	88	62	73	57	70	59
Labrador in Proc.	12	38	27	43	30	41.

Die Diorite werden von Graniten durchbrochen, und es treten mitunter an den Grenzen, namentlich aber an den vom Granit eingeschlossenen Schollen und Brocken Metamorphosen ein, indem sich bis zur Stärke eines Millimeters ein aphanitisches, graugrünes Gestein, dann ein grünes mit röthlichen und gelbbraunen Flecken und endlich ein grobkörniges Gemenge von grünem *Epidot* (Analyse Nr. 1), braunem *Granat* (Nr. 2, beide von Brockhoff ausgeführt) und trübweißem *Periklin* (Nr. 3) einstellt.

	SiO_2	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Na_2O	H_2O	Summe
1.	37·8	15·3	0·2	19·5	24·2	0·8	0·3	—	2·3	100·4
2.	38·7	19·9	0·9	6·3	33·6	0·5	—	—	—	99·2
3.	68·01	0·78		19·75	0·08	0·12	—	11·50	0·40	100·64.

K. Vrba (1) publicirt die von G. Dietrich ausgeführten Analysen zweier *Grünsteine* vom Adalbert-Schacht in Przibram aus 1000 m Tiefe.

1. Feinkörniges Gemenge von vorwaltendem Plagioklas, Augit, Chlorit, Quarz und Erztheilchen. Calcitkörnchen werden von Vrba für ursprüngliche Gemengtheile gehalten. — 2. Dicht, arm an Augit, der fast durchgehends in Chlorit umgewandelt ist.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 437.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CO_2
1.	58·82	10·17	5·05	7·12	10·27	4·00	0·68	2·55	1·47
2.	51·50	14·14	3·65	6·96	8·08	7·64	1·19	1·97	4·96.

Summen : 1. = 100·13; 2. = 100·09. — Spec. Gew. : 1. = 2·793; 2. = 2·857.

Nach E. Cohen's (1) mikroskopischen Untersuchungen sind die von W. Reiſs (2) als Hypersthenite beschriebenen Gesteine der Insel Palma *Diabase, Diorite* und *Syenite.*

F. Zirkel (3) untersuchte *Variolite* und kommt zu dem Resultate, daſs die Kugeln derselben nicht homogen sind, sondern ursprüngliche, aus Silicaten bestehende Concretionen darstellen.

C. D. Pilide (4) analysirte einen *Melaphyr* von Parenkailor, Bukowina :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
41·43	6·79	13·62	3·42	5·66	11·49	10·02	0·74	3·37.

Auſserdem H_2O = 4·30; CO_2 = 0·51; Summe = 101·35. — Spec. Gew. = 2·6729.

Die mineralogische Untersuchung ergab eine aus Feldspath und Glassubstanz bestehende Grundmasse, in der Plagioklas, theilweise in Epidot umgewandelt, etwas Augit, Hornblende und Magneteisen eingebettet liegen.

Jüngere Eruptivgesteine.

A. Koch (5) classificirt die *Trachyte* des Visegrader Gebirgsstocks bei Budapest als saure Labradortrachyte, normale Labradortrachyte und basische oder doleritische Labradortrachyte. Zur Charakteristik benutzt Er eine Art von Gesteinsformeln,

(1) Jahrb. Min. 1876, 747. — (2) Die Diabas- und Lavenformation der Insel Palma, Wiesbaden 1861. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 73; vgl. hierzu die Bemerkung Gümbel's in Jahrb. Min. 1876, 42 und Zirkel's Entgegnung in Jahrb. Min. 1876, 279. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 210. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 28, 293.

welche in Bruchform angeordnet sind, deren Zähler aufser dem specifischen Gewicht die Hauptbestandtheile (durch abkürzende Buchstaben angedeutet), deren Nenner die accessorischen Bestandtheile und den Sauerstoffquotienten enthält, während ein beigefügter Exponent die Structurform bezeichnet. So wäre beispielsweise

$$\left\{\frac{\text{Or} + \text{Qu} + \text{Msk}}{\text{Turm. } 0{\cdot}255}\right\}^{1-2}$$

ein dichter bis körniger (1 bis 2) Granit, der Turmalin führt und dessen Analyse den Sauerstoffquotienten 0·255 ergiebt.

C. Dölter (1) bestimmte ein von F. Herbich analysirtes Gestein vom Hargittastock in Siebenbürgen, das sehr reich an Tridymit ist, als einen *Andesit*, vermuthlich Augit führend.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	Summe
64·61	15·47	11·32	4·73	1·82	1·12	99·07.

E. F. Neminar (2) untersuchte die Eruptivgesteine der Gegend von Banow in Mähren (*Andesite* und *Basalte*) mikroskopisch und vergleicht den Befund mit den Analysen G. Tschermak's (3).

E. Kalkowsky (4) erkennt in dem Ganggesteine von Tannebergsthal im Voigtlande nicht wie vom Rath (5) einen *Basalt*, sondern einen *Diabasporphyr*; eine Meinungsdifferenz, welche zu einer heftigen Debatte zwischen Ihm (6) und G. vom Rath (7) führt.

Laven.

J. Roth (8) kritisirt eine von S. Haughton (9) vorgeschlagene Methode zur Berechnung der mineralischen Bestandtheile der *Vesuvlaven*.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 333; Jahrb. Min. 1877, 204. — (2) Min. Mitth. 1876, 143. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 764. — (4) Jahrb. Min. 1876, 157. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1214 (Analyse Nr. 8). — (6) Jahrb. Min. 1876, 623. — (7) Jahrb. Min. 1876, 400 und 855. — (8) Zeitschr. geol. Ges. [illegible], 439. — (9) Transactions of the Royal Irish Academy [illegible], 49; Jahrb. Min. 1876, 568.

F o u q u é (1) giebt einen kurzen Auszug einer der französischen Academie übergebenen Arbeit über die Gänge bildenden *Laven* der Insel Thera, Santorin-Archipel, und P. D a u b r é e (2) bespricht den Aufsatz. Nach F o u q u é kommen in den betreffenden Laven stets zwei, mitunter drei Plagioklase vor, als Mikrolithe vorwaltend Albit, in gröfseren Krystallen Labrador und Anorthit. Die Ganglaven sind nach Vorherrschen des einen oder anderen Plagioklas bald basische, bald mittlere Gesteine, von denen die erst genannten die älteren sind, ihrerseits aber im Alter noch von sauren Gesteinen übertroffen werden, welche das Massiv der Insel bilden. Einzelne Bestandtheile der Laven werden als schon in der flüssig eruptirenden Masse fest ausgeschieden und der krystallinische Zustand als unabhängig von einer langsamen Erkaltung angenommen. Gestützt wird diese Behauptung durch das Experiment, dafs dünnflüssige Aetnalava trotz schnellster Abkühlung in Schnee krystallinisch und nicht glasartig erhärtet und durch die Beobachtung, dafs gewisse Laven unter dem Mikroskope wahre Breccien bilden. Dafs die Salbänder oft mehr Glas enthalten als der innere Theil der Gänge, wird nicht der schnelleren Abkühlung von den Seiten her, sondern dem Umstande zugeschrieben, dafs im Material der Salbänder das erste dem vulkanischen Herde entströmende Magma vorliegt. Hinsichtlich der *Constitution der Feldspathe* bekennt F o u q u é, dafs sie T s c h e r m a k's Auffassungen bestätigt, doch nur (was namentlich D a u b r é e scharf betont) im Sinne mechanischer Mengung, nicht isomorpher Verbindung, wie aus dem Verhalten gegen Säure geschlossen wird. Der *Tridymit*, der sich besonders reichlich in den mittelsauren Labradorlaven findet, doch ohne den basischen Anorthitlaven zu fehlen, ist dem Verfasser eine zwar noch in der flüssigen Lava vor sich gehende, aber doch erst den übrigen Ausscheidungen folgende Bildung, unter Mitwirkung sehr hoher Temperatur und überhitzten Wassers.

(1) Compt. rend. **82**, 1141; Jahrb. Min. 1876, 878. — (2) Compt. rend. **83**, 878.

St. Meunier (1) schliefst aus einer Reihe von Experimenten mit natürlichen und künstlichen *Gläsern*, dafs die krystallinischen Gesteine ein Product der Entglasung, nicht umgekehrt die Gläser durch Umschmelzung krystallinischer Massen entstanden sind, dafs aber auch durch einfache Umschmelzung keine krystallinischen Ausscheidungen entstehen können, sondern dafs erst Wasser und Gase durch eine halbe Schmelzung aus den Gesteinen entfernt sein müssen. A. M. Lévy (2) widerspricht Ihm, indem Er aus dem mikroskopischen Befund mehrerer natürlicher Halbgläser auf Präexistenz der krystallinischen Partieen vor den glasigen schliefst. St. Meunier (3) vertheidigt Seinerseits Seine Ansicht. — E. Cohen (4) beschreibt *vulkanische Gläser*, einige sicher, wahrscheinlich alle vom Kilauea auf Hawai stammend. Eine blasig-schlackige Lava ergab 52·39, eine blasige 52·56, eine compacte 53·97 und eine haarförmige (Pélé's Haar) 52·76 Proc. SiO_2. Es sind demnach Gläser *basischer* Gesteine, und zwar, da sie nur schwer durch Säure zersetzlich sind, *Hyalomelane*.

Nach H. O. Lang (5) ist die *vulkanische Asche* von Turrialba, Costarica, ein fragmentirter Trachyt, reich an Glasmasse.

Sedimentgesteine. — Varia.

A. Müller (6) führt die blaue Färbung einiger Jura*kalksteine* theils auf Eisenkies, theils auf organische Substanzen zurück.

A. Wichmann (7) untersuchte den sogenannten *Puddingstein* mikroskopisch. Die Gerölle sind Feuersteine, deren Foraminifereneinschlüsse zweifellos auf Kreide hinweisen. Die dun-

(1) Compt. rend. **82**, 616. — (2) Compt. rend. **82**, 749. — (3) Compt. rend. **82**, 1083. — (4) Jahrb. Min. 1876, 744. — (5) Im Ausz. Jahrb. Min. 1875, 657. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 74. — (7) Jahrb. Min. 1876, 907.

keln Ränder sind durch Imbibition entstanden, die sich experimentell durch Fuchsin nachahmen läfst. Die weifsen Ringe sind die dem Schwimmkiesel ähnlichen Verwitterungsrinden der Feuersteine, nachträglich mit Kieselsäure imprägnirt. Die wolkigen Zeichnungen endlich hängen mit Foraminiferenresten zusammen, deren Kammern mit Eisenoxydhydrat ausgefüllt sind. Das Cement ist Kieselsäure, ursprünglich vermuthlich in Gallertform zugeführt und die Gerölle verkittend, welche unverbunden die sogenannten *Wallsteine* oder *Isle of Wight pebbles* darstellen und der Zeit der Ablagerung nach eocän, ebenso wie die Puddingsteine aus der Kreideformation stammen.

G. Tissandier (1) bespricht den am 9. October 1876 zu Boulogne-sur-Mer gefallenen *Staubregen*. Die Analyse der grauen mehligen Substanz ergab :

X[1])	SiO_2	Al_2O_3[2])	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Y[3])	Summe
9·75	55·21	1·81	30·57	2·21	0·45	100.

[1]) Organische Substanzen. — [2]) Mit Spuren von Eisenoxyd. — [3]) Verlust.

Die mikroskopische Untersuchung lehrt, dafs die organischen Substanzen Trümmer von Algen sind, die anorganischen Quarz- und Kalkkörner von 0·02 bis 0·03 mm Durchmesser. Eine Prüfung des benachbarten Dünensandes zeigt, dafs derselbe zwar vorherrschend aus viel gröberem Materiale (8 bis 10 mm grofsen Körnern) besteht, dafs sich aber daneben kleinste Theile, ebenfalls mit Algentrümmern gemengt vorfinden. Diese feineren Theile werden durch Winde aufgeweht und fallen dann als Staubregen nieder. Die Untersuchung mehrerer Sande, so namentlich des Wüstensandes der Sahara, ergab ähnliche Resultate und durch Abschlämmen des letzteren gelang es ein Material herzustellen, welches mit dem gewisser süditalienischer Staubregen identisch ist. — Marié-Davy (2) untersuchte den Gehalt an Organismen im Staube von Paris zu hygieinischen Zwecken.

(1) Compt. rend. 83, 1184. — (2) Compt. rend. 83, 1304.

Emanationen.

H. Vohl (1) giebt eine kurze Notiz über die *Kohlensäure*exhalationen des Kyllthales in der Eifel und ihren technischen Werth, der um so höher anzuschlagen ist, als sie vollkommen frei von Schwefelwasserstoff sein sollen und nur Spuren von Stickstoff enthalten.

J. L. Smith (2) publicirt vier von S. P. Sadler ausgeführte Analysen pennsylvanischer Gasquellen. Eine derselben reproduciren wir nicht wegen uncorrigirbarer Fehler :

1. Burns, Butler County. — 2. Lechbury, Westmoreland County. — 3. Harvey, Butler County.

	1.	2.	3.
Kohlensäure	0·34	0·35	0·66
Kohlenoxyd	Spur	0·26	—
Kohlenstoffhaltiger Wasserstoff (Hydrogène carboné)	—	0·56	—
Wasserstoff	6·10	4·79	13·50
Sumpfgas	75·44	89·65	80·11
Oelbildendes Gas	18·12	4·39	5·72.

Wasseruntersuchungen.

J. Y. Buchanan (3) erstattet ausführlichen Bericht über seine Untersuchungen an Bord des „Challenger". Wir können der Arbeit nur wenige Zahlen entnehmen. Die Grenzen des *specifischen Gewichts des Meerwassers* wurden, reducirt auf 15·56° und mit Wasser von 4° verglichen, zu 1·02400 und 1·02780 mit einem möglichen Fehler von 0·00010 bestimmt. Das dichteste Wasser fand sich (mit einer einzigen Ausnahme an der brasilianischen Küste) zwischen Teneriffa und St. Thomas. Als eine ganz allgemeine Regel, in beiden Oceanen vom 40. nördlichen

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1664. — (2) Ann. chim. phys. [5] 8, 566. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 24, 593; vgl. Jahresber. f. 1875, 1284.

bis zum 40. südlichen Breitengrade herrschend, wurde gefunden, dafs das Maximum der Dichtigkeit (auf 15·56° reducirt) an oder doch nahe der Oberfläche erreicht wird, dafs sie dann bei etwa 400 Faden (720 m) ein Minimum zeigt und von da ab wieder langsam nach der Tiefe zu steigt. Nur die Beobachtungen im nördlichen Theile des atlantischen Oceans ergaben Abweichungen. — Der *Gehalt an Kohlensäure* betrug im Mittel im Wasser des atlantischen Oceans 0·0466 g im Liter bei einer mittleren Dichtigkeit von 1·02727 und einer Temperatur von 20 bis 25°, im stillen Ocean 0·0268 g bei 1·02594 specifischem Gewichte. Bei einer Temperatur über 25° sank der Gehalt auf 0·0409 im atlantischen Ocean (spec. Gew. = 1·02659), auf 0·0332 im stillen Ocean (spec. Gew. = 1·02593). Nach der Tiefe zu nimmt der Gehalt an Kohlensäure sehr wenig zu, namentlich wenn man die Ungleichheit der Temperatur in Rechnung zieht. Betont wird die grofse Energie, mit welcher das Seewasser die Kohlensäure zurückhält: selbst nach tagelangem Stehen verminderte sich der Gehalt nur wenig merklich. Auffallend ist, bei Anwesenheit von Kohlensäure einerseits und von Kalk (von den verstorbenen Thieren herrührend) andererseits, dafs *Carbonate* im Seewasser ganz fehlen oder doch nur an der Oberfläche in sehr geringen Mengen vorhanden sind. Auffallend ist ferner, dafs das Meerwasser sich sehr frei von *organischer* Substanz erwies. Die fast überall aufgefundenen Bathybiusgebilde werden nämlich von Buchanan für anorganische Niederschläge von Gyps, durch Zusatz von Alkohol zu Meerwasser entstanden, erklärt. Ein besonderes Capitel ist den *manganhaltigen Concretionen* gewidmet, welche sich in grofser Menge am Grunde des Meeres in beiden Oceanen vorfanden und nur im antarctischen Meere von Granit-, Syenit- und Trachytfragmenten abgelöst wurden. Es sind schalig abgesonderte Massen, die bald nur in einer dünnen Haut Mangan enthalten, während das Innere aus Kalk und Thon besteht, bald dagegen ganz vorwiegend aus Manganoxyden gebildet sind, welchen nur wenig kalkiger Thon in Form sehr dünner Zwischenlagen und eines kleinen Kernes beigemengt ist. —

Ueber den *Salzgehalt im Meereise* wurde von uns nach einer früheren Mittheilung Buchanan's (1) bereits referirt.

E. Guignet und A. Telles (2) wiesen im Wasser der *Bai von Rio de Janeiro* einen für Meerwasser auffallend hohen Gehalt an SiO_2 (9·5 g im cbm) und an Al_2O_3 (7·8 g, wovon etwa 3 g Fe_2O_3) nach. Das Wasser zeigt eine deutlich alkalische Reaction, welche nicht von Ammoniak herrühren kann, da sie auch nach dem Abdampfen eintritt. Veranlafst wurden die Untersuchungen durch die Beobachtung, dafs der aus den Schalen der in der Bai lebenden Muscheln dargestellte Kalk ein besonders guter und wetterbeständiger ist, der sich wie Gyps zu Gesimsen u. s. w. verwenden läfst. In der That finden die Verfasser die Muschelschalen auch sehr reich an SiO_2 und Al_2O_3, ohne bestimmte Zahlen anzugeben. Die Kieselsäure kann nur den die Bai selbst umgebenden Silicatgesteinen (Gneifs und Granit) entstammen, auf welche Wellenschlag und hohe Temperatur zersetzend einwirken. Der Gedanke an Zufuhr schliefst sich aus, weil in die Bai nur ganz unbedeutende und auffallend reine Wasserläufe einmünden.

A. R. Röfsler (3) giebt eine kurze Notiz über den *Sauersee (Sour Lake)* in Hardin County, Texas. Derselbe wird von Sauerquellen, die theils auf dem Boden des Sees, theils in der Umgebung entspringen, gespeist. Sein Wasser ist ungeniefsbar durch beigemengtes Petroleum, das ebenfalls im See selbst und an den Ufern entspringt.

W. F. Löbisch und L. Sipöcz (4) untersuchten das Wasser des *Mare morto*, eines kleinen, 45 m im Durchmesser haltenden Beckens der östereichischen Insel *Lacroma* im adriatischen Meere. Das Becken communicirt durch einen in seinem oberen Theile gedeckten, im unteren offenen Kanale mit dem Meere. Sie fanden in 10000 Theilen :

(1) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1319. — (2) Compt. rend. **82**, 919. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 227. — (4) Min. Mitth. 1876, 171.

$MgBr_2$	$MgCO_3$	K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$
0·9650	3·1835	7·8340	29·3204	222·7060	42·4684	10·9663.

Spec. Gew. bei 17·6° = 1·0245.

Breitenlohner (1) bestimmte während des Jahres 1866 allmonatlich die Menge der bei Lobositz durch die *Elbe* aus Böhmen entführten suspendirten und gelösten Stoffe. Er fand:

g in 1 cbm:

	Suspendirt:		Gelöst:	
	im Max.	im Min.	im Max.	im Min.
Fix	333 20 im Jan.	2·18 im Oct.	106·20 im Oct.	61·00 im April
Flüchtig	34·13 „ „	0·80 „ „	28·10 im Juli	18·30 im Sept.
Total	367·33 „ „	2·98 „ „	129·30 im Oct.	82·20 im Dec.

Eine Berechnung des Durchschnitts ergab:

	Fix:	Flüchtig:	Summe:
Suspendirt	82·62	8·57	91·19
Gelöst	80·33	23·45	103·78
Summe	162·95	32·02[1])	194·97.

[1]) Im Original steht fälschlich 30·82. Der Referent.

Das Jahr 1866 war im Ganzen regenreich, nur in den Herbst fiel eine beinahe regenlose Periode von 50 Tagen. Um nun die Gesamtmenge der entführten Stoffe zu berechnen, wurden die Beobachtungen zu Grunde gelegt, welche Harlacher im zweiten Halbjahre 1871 und ersten Halbjahre 1872 über die jährlich an der böhmisch-sächsischen Grenze abfliefsende Wassermenge der Elbe angestellt hat. Die Wassermenge beträgt 6179 Millionen cbm und wird für 1866 mit rund 6 Milliarden angesetzt. Soweit das noch etwas grofsmaschige Beobachtungsnetz Böhmens die Gesammtregenmenge zu schätzen erlaubt, ist diefs höchstens ein Viertel der jährlichen Niederschläge. Diese 6 Milliarden cbm entführen in Millionen kg:

	Fix:	Flüchtig:	Summe:
Suspendirt	495·72	51·42	547·14
Gelöst	481·98	140·70	622·68
Summe	977·70	192·12[1])	1169·82.

[1]) Im Original steht fälschlich 191·12. Der Referent.

(1) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 174.

Von einzelnen Stoffen ergeben sich, ebenfalls in Millionen kg :

	Suspendirt	Gelöst	Summe
Kalkerde	2·98	137·40	140·38
Magnesia	1·73	26·40	28·13
Kali	24·34	30·18	54·52
Natron	5·46	34·14	39·60
Chlornatrium	—	25·32	25·32
Schwefelsäure	0·27	45·42	45·69
Phosphorsäure	1·50	—	1·50
Summe	36·28	298·86	335·14.

Besonders hervorgehoben wird noch, wie kein zweites Land oro-hydrographisch so arrondirt ist als Böhmen. Den 880 Quadratmeilen des Elbgebiets stehen nur 23 Quadratmeilen gegenüber, welche die Wässer der Donau, Oder und solchen Nebenflüssen der Elbe zusenden, welche erst aufserhalb des Landes dem Hauptstrome zufallen, ebenso wie umgekehrt nur die Eger und Luschnitz in ihrem Laufe aufserböhmisches Gebiet kurz berühren.

O. Bach (1) untersuchte die *Leipziger Flüsse (Pleifse, Elster* und *Parthe)* auf die Verunreinigungen, welche ihnen während ihres Laufes durch die Stadt zugeführt werden.

Boussingault (2) bestimmte beim Hochwasser vom 17. März 1876 (dem dritthöchsten des laufenden Jahrhunderts) den Gehalt der *Seine* an Salpetersäure zu 0·00120 g und den Gehalt an Ammoniak zu 0·00033 g im l. Belgrand (3) berechnete aus diesen Daten und der Wassermenge der Seine (1661 cbm in der Secunde, 143510400 cbm in 24 Stunden), dafs an dem Tage des Hochwassers 182212 kg Salpetersäure und 47358 kg Ammoniak dem Meere zugeführt wurden. Bei tiefstem Wasserstande beträgt die secundliche Wassermenge nur 40 cbm.

H. Vohl (4) wiederholte die Untersuchung der *Birresborner* Mineralquelle (5) nach ihrer Reinigung :

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 140. — (2) Compt. rend. 82, 658. — (3) Compt. rend. 82, 659. — (4) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 20. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1290.

g in 10 l :

Doppelt-kohlens. Kali		0·9268
"	Natron	19·6761
"	Lithion	2·0988
"	Magnesia	9·1126
"	Kalk	2·2680
"	Eisenoxydul	0·0242
Chlornatrium		2·5437
Bromnatrium		0·0031
Jodnatrium		0·0016
Schwefels. Natron		1·2075
Thonerde		0·3925
Kieselsäure		0·2501
	Summe	38·5050.

Aufserdem Spuren von Mn, Cs, Rb und P.
Quellentemperatur 11° bei 15° Lufttemperatur.
Spec. Gewicht = 1·00567 bei 15°.

R. und H. Fresenius (1) erhielten bei Untersuchung der gleichen Quelle von den Vohl'schen stark abweichende Resultate, in erster Linie in Bezug auf den Lithiongehalt, der nach Vohl ein auffallend hoher ist.

A. giebt die kohlens. Salze als einfache, B. als Dicarbonate :
g im l :

	A.	B.
(Doppelt)-kohlens. Natron	2·015684	2·851681
" Lithion	0·002099	0·003846
" Kalk	0·189575	0·272988
" Baryt mit etwas (doppelt)-kohlens. Strontian	0·000126	0·000154
(Doppelt)-kohlens. Magnesia	0·717198	1·092873
" Eisenoxydul	0·025459	0·035116
" Manganoxydul	0·000483	0·000668
Schwefels. Kali	0·052091	0·052091
" Natron	0·135926	0·135926
Chlornatrium	0·357620	0·357620
Bromnatrium	0·000363	0·000363
Jodnatrium	0·000005	0·000005
Phosphors. Natron	0·000228	0·000228
Kieselsäure	0·024532	0·024532
Summe der festen Bestandtheile	3·521339	4·827591
Halbgebundene Kohlensäure	1·306252	—
Freie Kohlensäure	2·333967	2·333967
Gesammtsumme	7·161558	7·161558.

(1) Analyse der Mineralquelle von Birresborn, Wiesbaden 1876; J. pr. Chem. [2] 14, 61.

Aufserdem in Spuren Al_2O_3, B, N_2O_5, H_2S (1), N.
Quellentemperatur 11° bei 17·5° Lufttemperatur.
Spec. Gewicht = 1·004479 bei 20°.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand :

die freie Kohlensäure	1287·1 cbcm im l
die freie und halbgebundene Kohlensäure	1929·5 cbcm im l.

Hinsichtlich der Differenzen zwischen dieser und der Vohl'schen Analyse macht R. Fresenius darauf aufmerksam, dafs nach Vohl durch die neue Fassung, welche wesentlich behufs Abschlusses süfser Wässer vorgenommen wurde, der Lithion- und Eisengehalt bedeutend *gesunken* wäre, während der des kohlens. Natrons stieg. — Vohl (2) analysirte ferner den *Absatz* der Quelle. Derselbe enthielt nach Abzug von 22·7837 Proc. in Salzsäure unlöslicher Substanz :

Fe_2O_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	MnO	SiO_2	P_2O_5	As_2O_3	H_2O[1])
83·2535	3·7414	1·3288	0·0318	0·0665	0·8407	2·5324	1·3388	6·8996.

[1]) Und organische Substanz, aus der Differenz berechnet.

Summe = 100. — Aufserdem Spuren von Cu und Li. — Es ergiebt sich eine unbedeutende Differenz zwischen Summe und Posten. Der Referent.

M. Beer (3) lieferte Partialanalysen der Trinkwässer *Königsbergs*, welche sämmtlich einschliefslich des Wassers der Leitung „den Anforderungen nicht entsprechen, welche an ein brauchbares Trinkwasser gestellt werden müssen".

F. Kock (4) fand im Mutterlaugensalze der Saline zu *Sülz* in Mecklenburg (5) aufser Spuren von Jod und organischen Substanzen :

NaCl	KCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$MgBr_2$	$CaSO_4$	H_2O	X[1])
16·322	0·664	25·366	19·296	0·646	0·107	36·434	1·165.

[1]) Ungelöster Theil.

Summe = 100.

Der ungelöste Theil bestand des Näheren aus :

(1) Vgl. hierzu die Bemerkung Vohl's in Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1666. — (2) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 987. — (3) Arch. Pharm. [3] 9, 318. — (4) Arch. Pharm. [3] 9, 509. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1862, 811.

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	CO_2	H_2O	Summme
0·133	0·182	0·071	0·169	0·301	0·168	0·053	0·088	1·165.

Stierlin (1) analysirte *Weifsenburger* Wasser. Aus dem Zusammenhange ist zu entnehmen, dafs die Quelle des Weifsenburgerbades oder Bunschibades, Canton Bern, gemeint ist:

g in 10 l :

$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4	$SrSO_4$	$Ca_2P_2O_8$
9·5263	2·9854	0·2991	0·2192	0·0208	0·0041
$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	Mn_3O_4	MgN_2O_6	$NaCl$
0·3927	0·3083	0·0045	0·0017	0·0603	0·0507

$LiCl$	LiJ	SiO_2	X[1])	Summe
0·0262	0·0001	0·0316	0·0396	13·9206.

1) Organische Substanzen und zwar 0·0009 Proc. harzartige, 0·0356 nach Brombeeren riechende Extractivstoffe, 0·0005 Proc. Quellsäure und 0·0026 Buttersäure, Propionsäure und Fett.

Aufserdem Spuren von Cs und Rb.

Der direct bestimmte Rückstand, bei 180° getrocknet, beträgt 13·915 g. An Gasen enthielt 1 l bei 0° und 760 mm Druck 1·59 cbcm freie Kohlensäure, 18·68 cbcm halbgebundene, 15·22 cbcm atmosphärische Luft und 1·92 Proc. Sauerstoff. Während gewöhnlich nur selten kleine Luftbläschen im Brunnenschachte in die Höhe steigen, fand am 22. September 1875 eine bedeutende Entwickelung von Gasen statt, welche aus 0·20 Proc. Kohlensäure, 57·62 Proc. atmosphärischer Luft und 42·18 Proc. Stickstoff bestanden. Temperatur der Quelle 25·50° bis 26·00°, der Luft 15·50° bis 17·55°. Spec. Gewicht = 1·00143 bei 15°. Eine im Quellenschachte und in den Röhren sich absetzender Schlamm enthielt in 100 Thl. aufser Spuren von Sr und Li :

H_2O[1])	X[2])	$NaCl$	$Ca_2P_2O_8$	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$
4·7210	3·6217	0·0130	0·1686	0·2594	44·9168	1·6577
Fe_2O_3	Mn_3O_4	MgO[3])	Al_2O_3[3])	Fe_2O_3[3])	SiO_2	Summe
3·7325	0·0130	1·6576	0·0475	0·1310	38·9710	99·9103.

1) Bei 180°. — 2) Organische Substanz, hiervon 0·0605 Proc. harzartig, in Alkohol löslich, 0·1032 Proc. in Wasser löslich, 3·4580 Proc. unlösliche und organisirte Gebilde, worunter einige Holzzellen und Algenfäden. — 3) Als Silicate.

(1) J. pr. Chem. [2] 14, 287.

L. A. Buchner (1) untersuchte die früher schon von v. Planta-Reichenau (2) analysirte Therme von *Ragas-Pfäffers* wiederholt. Es ergab sich eine geringe Abnahme der festen Bestandtheile im Vergleich mit der Planta'schen Analyse vom Jahre 1868.

g im l :

K_2SO_4	Na_2SO_4	NaCl	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2
0·00490	0·03988	0·04953	0·00504	0·08098	0·05907	0·00675.

Summe der festen Bestandtheile 0·24615 g, freie und halbgebundene Kohlensäure = 0·11700 g.

Kohlens. Eisen und die übrigen in geringen Mengen auftretenden Stoffe wurden nicht bestimmt.

C. John (3) analysirte Quellwasser von *Locendol* be *Rohitsch*, Steiermark.

In 10000 Theilen :

$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	$MgCl_2$	$FeCO_3$	Na_2CO_3
2·4705	1·3925	0·5501	0·4586	0·0580	51·3799
NaCl	Na_2SO_4	K_2SO_4	Al_2O_3	SiO_2	Summe
2·7256	3·2742	2·3894	0·1490	0·4015	65·2443.

Halbgebundene und freie Kohlensäure = 26·1286, Gesammtsumme = 91·3728. — Werden alle kohlensauren Verbindungen als Dicarbonate gerechnet, so bleiben noch 2·9627 Theile freie Kohlensäure.

Derselbe fand gemeinschaftlich mit C. v. Hauer (4) im Säuerling bei *Ranigsdorf* unweit Mährisch-Trübau :

In 10000 Theilen :

SiO_2	Al_2O_3	FeC_2O_5	CaC_2O_5	MgC_2O_5	K_2SO_4	KCl	NaCl
0·3412	0·0415	0·6799	4·3992	0·7648	0·2623	0·1652	0·2138.

Halbgebundene Kohlensäure = 1·7941, freie = 26·1814.

Spec. Gewicht = 1·000758 bei 18°; Temperatur des Wassers = 9·5°.

Derselbe (5) publicirt ferner behufs Berichtigung einiger Fehler Seine Analyse des Wassers von *Dornawatra* wieder-

(1) N. Rep. Pharm. 25, 238. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1870, 1383. — (3) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 114. — (4) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 355. — (5) Verh. geol. Reichsanst. 1876, 208.

holt (1). Wir entnehmen dieser Reproduction die Correctur, dafs sich die gegebenen Zahlen auf 10000 Thl. Wasser (nicht 100) beziehen, sowie die Bestimmungen der Kohlensäure :

	1.	2.
Gebundene Kohlensäure	0·6350	0·5257
Halbgebundene Kohlensäure	0·5059	0·4475
Freie Kohlensäure	11·6900	10·8666.

C. Than (2) analysirte eine bei *Harkány*, Báranyáer Comitat, Ungarn, in einer Tiefe von 36 m erbohrte Quelle, die besonders durch ihren Gehalt an Kohlenoxysulfid (3) ausgezeichnet ist. Bei 10- bis 12 stündigem Stehen zersetzt sich dieses Gas mit Wasser zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Quelle liefert pro Secunde 1532 Kubikfufs (47·5 cbm) Wasser von 62·6°, dessen spec. Gew. bei 20° = 1·00076, während das des Wassers von 62·6°, verglichen mit dem auf 20° abgekühlten, 0·98561 beträgt. Die ausströmenden Gase können unmittelbar entzündet werden und brennen dann mit einer an die Flamme eines Bunsen'schen Brenners erinnernden Farbe. C. Than giebt die Mengen der Bestandtheile nach Seiner (4) Berechnungsmethode (A.), fügt aber auch des Vergleichs wegen eine Umrechnung nach der üblichen Gruppirung (B.) bei.

In 1000 Theilen :

A.

Na	Ca	K	Mg	Sr	Li	Mn	C [1])	O [1])
0·1610	0·0552	0·0386	0·0097	0·0052	0·0004	0·0016	0·0363	0·0968

Cl	Si [2])	O [2])	B [3])	O [3])	J	Br	X [4])	CO_2 [5])	COS
0·1199	0·0298	0·0510	0·0018	0·0051	0·0071	0·0014	0·6693	0·3782	0·0241.

[1]) In den Carbonaten. — [2]) In den Silicaten. — [3]) In den Boraten. — [4]) Summe der festen Bestandtheile. — [5]) Frei und halbgebunden.

B.

Na_2CO_3	Na_2SiO_3	Na_3BO_3	NaCl	KCl	LiCl	$CaCl_2$
0·2061	0·1297	0·0105	0·0483	0·0735	0·0027	0·0437

$MgCl_2$	MgJ_2	$MgBr_2$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$MnCO_3$	Summe
0·0341	0·0077	0·0016	0·0007	0·0986	0·0088	0·0083	0·6693.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1297. — (2) Min. Mitth. 1876, 1. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 155. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1865, 692.

Außerdem 0·0150 organische Substanz, 191·75 cbcm freie und halbgebundene Kohlensäure, 6·81 cbcm COS.

Die der Quelle entströmenden Gase enthielten in Volumprocenten :

COS	CO	H	CO_2	N	CH_4
0·46	1·70	9·71	18·24	20·58	49·31.

Um ihre Menge annähernd zu bestimmen, wurde die Zeit beobachtet, welche verstrich, bis sich ein 0·5 l fassender Kolben mit einer 3 cm weiten Oeffnung füllte. In die Mitte der Quelle eingeführt füllte er sich in 3'28", an der Peripherie schon in 1'21".

A. Fleischer (1) publicirt eine kurze Notiz über Quellen, welche in der Nähe des *Büdösberges*, Ungarn, entspringen und *freie Schwefelsäure* enthalten. Auch das Wasser, das von der Decke einer benachbarten Höhle herabtropft, führt freie Säure, während die Luft der Höhle Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff enthält und die Wände mit Schwefel und Alaun incrustirt sind.

C. Carlucci, P. Balestra und F. Sestini (2) untersuchten die *Acqua Marcia*, das Wasser der bereits seit 146 v. Chr. bestehenden Wasserleitung Roms.

1. An den Quellen geschöpft. — 2. Aus den Hydranten zu Rom.

I. Direct gefunden. — II. Zu Verbindungen gruppirt.

I.

	Cl	SO_3	CO_2	SiO_2	FeO	CaO	MgO
1.	0·0033	0·0029	0·3130	0·0030	0·0011	0·1205	0·0365
2.	0·0039	0·0054	0·2580	0·0033	0·0014	0·1103	0·0278

	Na	H	X[1])	Y[2])
1.	0·0032	0·0012	0·0080	0·3053
2.	0·0028	0·0016	0·0198	0·2855.

[1]) Ammoniak (?), Salpetersäure, organische Substanz, Constitutionswasser. — [2]) Trockenrückstand.

II.

	NaCl	K_2SO_4	Na_2SO_4	$CaSO_4$	$CaH_2C_2O_6$	$MgH_2C_2O_6$	$FeH_2C_2O_6$	SiO_2
1.	0·0054	0·0026	0·0034	Spur	0·3486	0·1331	0·0028	0·0030
2.	0·0064	0·0035	0·0010	0·0055	0·3123	0·0996	0·0036	0·0033.

(1) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 995. — (2) Gazz. chim. ital. 1876, 411.

An Gasen waren in den Wässern enthalten (in cbcm auf 0° und 760 mm reducirt) :

	1.	2.
Sauerstoff	4·167	6·815
Stickstoff	15·720	17·000
Freie Kohlensäure	21·360	13·530.

Die Verfasser analysirten aufserdem Absätze des Wassers.

1. Aus einer Bleiröhre von 0·02 m lichter Weite, fast ganz verstopft. — 2. Aus einer Metallröhre von 0·03 m lichter Weite, welche, obgleich erst seit drei Jahren eingeschaltet, doch schon 5 mm dick incrustirt war.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	Fe_2O_3	SiO_2	X[1])	Summe
1.	96·57	2·25	0·16	0·92	0·10	0·00	100
2.	96·09	1·13	Spur	1·89	0·40	0·49	100.

[1]) Unbestimmt und Verlust.

Ueber ein Aluminiumsilicat als Absatz der Quelle zu Saint-Honoré, Nièvre, siehe oben (1).

C. Meymott Tidy (2) und H. Letheby (3) publiciren die Resultate einer officiellen Untersuchung der Wässer, mit denen verschiedene Gesellschaften *London* versorgen. Die Partialanalysen berücksichtigen den Gesammtrückstand, den Gehalt an organischen Stoffen und an Stickstoff, sowie die Härtegrade. Etwa die Hälfte des Bedarfs, der im Durchschnitt von 1875 täglich über 116 Millionen Gallonen (527 Millionen l) betrug, wird der Themse, gegen ein Drittel dem Lea und New-River entnommen, der Rest ist Quellwasser.

W. H. Watson (4) corrigirt den Fehler in der Analyse des Bodens von Sellafield (5). Die für MnO gegebene Zahl (0·70) bezieht sich vielmehr auf Fe_2O_3, während MnO = 2·00 noch beizufügen ist.

T. E. Thorpe (6) analysirte die *Alte Schwefelquelle zu Harrogate*, England. Er vergleicht Seine unten gegebene Analyse

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 1245. — (2) Chem. News **34**, 216; vgl. Jahresber. f. 1870, 1390. — (3) Am. Chemist **6**, 298; Pharm. J. Trans. [3] **6**, 584. — (4) Chem. News **33**, 16. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1298. — (6) Phil. Mag. [5] **2**, 50.

mit den früheren von Hofmann (1) und Muspratt (2) aus den Jahren 1853 und 1867; ein Vergleich, der namentlich für Kali eine sehr bedeutende Abnahme (1/7 des von Muspratt angegebenen Werthes) ergiebt.

g in 1000 g :

$BaCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl	LiCl	H_4NCl	NaCl
0·09277	0·61649	0·68212	0·13553	0·01064	0·01457	12·62657
NaHS	$MgBr_2$	MgJ_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	SiO_2	Summe
0·07369	0·03226	0·00160	0·42061	0·08410	0·00991	14·80086.

Außerdem Spuren von Sr, Al, P_2O_5, Fl und organischen Substanzen.

Die directe Bestimmung der gelösten Substanzen ergab 14·7940 g. An Gasen waren in der Quelle gelöst (bei 10° und 760 mm) : 36·28 cbcm H_2S und 143·17 cbcm in 1000 g. Quellentemperatur bei Entnahme des Wassers im August 1875 10°, im April 1876 8°.

F. Wreden und A. Fuchs (3) fanden, daſs die sogenannte dreiprocentige Soljanka von *Ciechocinek*, Polen (4), gleiche relative Mengen von Bestandtheilen mit der fünfprocentigen Soljanka aufweist und nur durch die absolute Menge der Bestandtheile verschieden ist.

C. Schmidt (5) veröffentlicht unter dem Titel „die Wasserversorgung Dorpats, zweiter Theil" (6) eine groſse Anzahl Analysen, welche sich auf Trinkwässer *Dorpats* und *Revals*, das Wasser des *Oberen Sees* bei Reval und den untersilurischen *Vaginatenkalk* bei Reval, in welchen letzteren der Obere See eingesenkt ist, beziehen. Wegen Raummangels müssen wir auf das Original verweisen.

J. François (7) publicirt weitere Notizen über die Mineralquellen des *Kaukasus* (8).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1854, 769. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1041. — (3) Deutsch. ch. Ges. Ber. 1876, 1028 (Corresp.). — (4) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1335. — (5) Dorpat 1876. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1863, 900. — (7) Compt. rend. 82, 1245. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1876, 1302.

W. R. Nichols, W. G. Farlow und E. Burgess (1) geben Gutachten über das *Bostoner* Wasser ab, das einen unangenehmen Beigeschmack besitzt. Beigegeben sind einige auf Gesammtrückstand und Stickstoffgehalt bezügliche Partialanalysen.

Nach M. B. Hardin (2) enthält das *Roanoke Red Sulphur Water* im Catawbathal 16 km von Salem, Roanoke County, Virginia :

A. grains in der Gallone zu 231 Cubikzoll, B. g in 10 l :

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Li_2CO_3	$MnCO_3$	$FeCO_3$	NaCl
A.	6·58650	5·82876	0·01549	0·01624	0·05842	0·24401
B.	1·12118	0·99979	0·00266	0·00279	0·01002	0·04185

	NH_4Cl	$Ca_2P_2O_8$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4
A.	0·01801	0·02931	1·71000	2·19142	3·03719	0·32626
B.	0·00309	0·00503	0·29331	0·37589	0·52096	0·05596

	NaHS	$(NH_4)NO_3$	Al_2O_3	SiO_2	X[1])	Summe	CO_2
A.	0·03046	0·05476	0·00648	0·83951	0·76005	21·70287	5·96680
B.	0·00522	0·00939	0·00111	0·14400	0·13037	3·72262	1·02346.

[1]) Organische Substanz. — [2]) Halbgebunden.

Aufserdem Spuren von Cu, Pb, Ba und As.

An freien Gasen enthält die Quelle : 12·40 Cubikzoll in der Gallone (536·8 cbcm in 10 l) Kohlensäure und 2·44 Cubikzoll in der Gallone (105·2 cbcm in 10 l) Schwefelwasserstoff.

Aus dem Wasser schlug sich ein rothbraun gefärbtes Sediment nieder, dessen Zusammensetzung, auf 1 Gallone Wasser in grains (A.) oder auf 10 l in g (B.) berechnet, folgende war :

	Fe_2O_3	SiO_2	Glühverlust	Summe
A.	0·01697	0·08195	0·05694 [1])	0·15586
B.	0·00291	0·01407	0·00977	0·02673.

[1]) Im Original steht vermuthlich fälschlich 0·05604. Der Referent.

N. T. Lupton (3) untersuchte zu hygieinischen Zwecken die Wässer, mit denen der Bedarf der Stadt *Nashville*, Tennessee, gedeckt wird.

1. Wasser des Cumberland River. — 2. Judge's Quelle. — 3. Wilson's Quelle.

(1) Am. Chemist 7, 138. — (2) Am. Chemist 7, 48. — (3) Am. Chemist 7, 16.

I. Direct gefunden. — II. Gruppirte Bestandtheile.
A grains in der Vereinigte-Staatengallone; B g in 10 l:

I.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3 Al_2O_3	Cl	SO_3	N_2O_5
1. A	0·035	0·813	2·443	0·278	0·392	0·175	0·274	0·260
B	0·006	0·139	0·419	0·047	0·067	0·030	0·047	0·045
2. A	0·102	2·368	9·147	1·233	0·105	1·750	1·918	1·912
B	0·018	0·406	1·569	0·211	0·018	0·300	0·329	0·328
3. A	1·309	8·213	12·617	1·181	0·525	2·100	3·943	2·162
B	0·225	0·551	2·164	0·203	0·090	0·360	0·676	0·371

	CO_2[1]	SiO_2	X[2]	Summe	O[3]	Rest
1. A	2·452	Spur	0·973	8·090	0·040	8·050
B	0·421	Spur	0·167	1·388	0·007	1·381
2. A	7·353	0·587	1·809	27·734	0·394	27·340
B	1·261	0·092	0·225	4·757	0·068	4·690
3. A	9·755	0·400	1·168	38·373	0·473	37·900
B	1·678	0·069	0·200	6·582	0·081	6·501.

[1]) Berechnet. — [2]) Organische Substanz. — [3]) Sauerstoff, als der gefundenen Chlormenge äquivalent in Abzug zu bringen.

II.

	$NaCl$	K_2SO_4	KNO_3	Na_2SO_4	$NaNO_3$	Na_2CO_3	CaN_2O_6
1. A	0·288	—	0·086	0·486	0·328	0·562	—
B	0·049	—	0·015	0·083	0·056	0·096	—
2. A	2·884	0·188	—	1·924	—	—	2·903
B	0·495	0·032	—	0·330	—	—	0·498
3. A	3·460	2·428	—	3·160	—	—	3·283
B	0·593	0·415	—	0·542	—	—	0·563

	$CaSO_4$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3 Al_2O_3	SiO_2	X[1])	Summe
1. A	—	4·362	0·578	0·392	Spur	0·973	8·050
B	—	0·748	0·098	0·067	Spur	0·167	1·381
2. A	1·271	13·630	2·589	0·105	0·587	1·309	27·340
B	0·218	2·338	0·444	0·018	0·092	0·225	4·690
3. A	1·788	19·218	2·480	0·525	0·400	1·168	37·900
B	0·306	3·296	0·425	0·090	0·069	0·200	6·501.

[1]) Organische Substanz.

In Nr. 1. 2·55 grains (0·44 g in 10 l) suspendirte Stoffe.

C. F. Chandler und H. A. Cairns (1) untersuchten die *St. Leonquelle* in Ost-Canada. Die Resultate der Analyse I. werden zu den näheren Bestandtheilen II. gruppirt :

A grains in der Gallone (zu 231 Cubikzoll = 58318 grains). — B g in 10 l.

I.

	Na	K	Li	Ca	Ba	Sr	Mg	Fe
A	266·4666	7·1284	0·2688	8·4911	0·4017	0·2799	28·4067	0·2157
B	45·7061	1·2227	0·0460	1·4565	0·0689	0·0480	4·8725	0·0370

	Al_2O_3	Cl	J	Br	SO_3	P_2O_5	CO_2[1])
A	0·5889	465·7858	0·2099	0·6298	0·0408	0·0845	32·9166
B	0·1002	79·8946	0·0360	0·1083	0·0070	0·0145	5·6461

	CO_2[2])	SiO_2	H_2O[3])	H_2O[4])	O[5])	O[6])	O[7])	Summe
A	32·9166	1·3694	13·4658	0·0107	0·0190	0·0082	11·9696	871·6690
B	5·6461	0·2849	2·3097	0·0018	0·0033	0·0014	2·0531	149·5144.

[1]) Gebunden. — [2]) Halbgebunden. — [3]) In den Dicarbonaten. — [4]) Im Natriumphosphat. — [5]) Im Natriumphosphat. — [6]) Im Calciumsulfat. — [7]) In den Carbonaten.

II.

	NaCl	KCl	LiCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$
A	677·4782	13·6170	1·6147	0·6099	0·5070	3·3338	59·0089
B	116·2055	2·3357	0·2770	0·1046	0·0870	0·5718	10·1207

	NaJ	NaBr	Na_2HPO_4	$CaSO_4$	$CaH_2(CO_3)_2$	$MgH_2(CO_3)_2$
A	0·2479	0·8108	0·1690	0·0694	29·4405	82·1280
B	0·0425	0·1391	0·0290	0·0119	5·0498	14·0871

	$FeH_2(CO_3)_2$	Al_2O_3	SiO_2	Summe
A	0·6856	0·5889	1·3694	871·6690
B	0·1176	0·1002	0·2849	149·5144.

Außerdem Spuren von organischer Substanz. — Spec. Gew. = 1·0118.

Dieselben (2) analysirten ferner das Wasser eines artesischen Brunnens der Stadt *Sheboygan*, Wisconsin. Zahlen und Buchstaben bedeuten dasselbe, wie in der vorhergehenden Arbeit.

I.

	Na	K	Li	Ca	Mg	Fe	Mn	Al_2O_3
A	120·7084	7·5813	0·0175	63·3626	13·8730	0·1587	0·0542	0·1283
B	20·7088	1·3004	0·0030	10·8688	2·3796	0·0272	0·0093	0·0220

(1) Am. Chemist 6, 241. — (2) Am. Chemist 6, 370.

	Cl	Br	SO_3	P_2O_5	CO_2[1]	CO_2[2]	SiO_2
A	252·1086	0·1458	99·8986	0·0175	3·8777	3·8777	0·4665
B	43·2433	0·0251	17·1352	0·0030	0·6651	0·6651	0·0800

	H_2O[3]	O[4]	O[5]	O[6]	Summe
A	1·5863	19·9797	0·0060	1·4100	589·2534
B	0·2721	3·4271	0·0010	0·2419	101·0726.

[1]) Gebunden. — [2]) Halbgebunden. — [3]) In den Dicarbonaten. — [4]) Im Calciumsulfat. — [5]) Im Calciumphosphat. — [6]) In den Carbonaten.

II.

	NaCl	KCl	LiCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	NaBr	$CaSO_4$
A	306·9436	14·4822	0·1062	54·9139	27·8225	0·1873	169·8277
B	52·6489	2·4841	0·0182	9·4192	4·7723	0·0321	29·1299

	$CaH_2(CO_3)_2$	$FeH_2(CO_3)_2$	$MnH_2(CO_3)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$	Al_2O_3	SiO_2	Summe
A	13·6583	0·5044	0·1742	0·0383	0·1283	0·4665	589·2534
B	2·3428	0·0865	0·0299	0·0066	0·0220	0·0800	101·0726.

Aufserdem Spuren von Baryum, Jod, Borsäure und organischer Substanz. — Spec. Gewicht = 1·0093.

Der auffallend hohe Gehalt an Calciumsulfat veranlafste Experimente, welche ergaben, dafs eine Lösung von NaCl, KCl, $MgCl_2$ und $CaCl_2$ in den durch die Analyse gegebenen Verhältnissen noch mehr Gyps lösen könne, als das natürliche Wasser aufweist.

Meteoriten.

Ueber G. Tissandier's Untersuchungen, welche für den atmosphärischen *Staub* einen kosmischen Ursprung wahrscheinlich machen, wurde oben (1) berichtet. E. Yung (2) fand unter dem auf Kirchthürmen gesammelten Staub Eisentheilchen von der von Tissandier als charakteristisch angegebenen Kugelform; im Staube des Schnees dagegen konnte das Eisen nur in regellosen Fragmenten nachgewiesen werden. T. L. Phipson (3)

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 171. — (2) Compt. rend. 82, 242. — (3) Compt. rend. 82, 364.

erinnert an ähnliche Beobachtungen, welche schon früher von Ihm, von v. Reichenbach und von v. Baumhauer publicirt wurden.

G. vom Rath (1) katalogisirte die 63 Meteoriten des *Bonner* Museums, J. J. Pohl (2) die 66 Exemplare Seiner Privatsammlung in *Wien* und J. L. Smith (3) die annähernd 100 Nummern, welche sich in Seinem Besitze befinden. — Eine Commission berichtet gelegentlich der Bristoler Versammlung der „British Association for the advancement of science" über die Meteore, welche 1874 und 1875 beobachtet wurden. W. Flight (4) speciell liefert hierzu ein Register der von August 1873 bis April 1875 gefallenen oder aufgefundenen Meteoriten.

J. L. Smith (5) erweitert Seine (6) Mittheilungen über die *festen Kohlenstoffverbindungen* in Meteoriten. Er untersuchte eine 60 mm lange und 20 bis 35 mm breite, dem Graphit ähnliche Masse aus dem Meteorit von Sevier County, Tennessee, die absolut 92 g wog bei einem specifischen Gewichte von 2·26. Bei 100 bis 150° giebt sie Wasser ab, dann entwickelt sie einen empyreumatischen Geruch und endlich solchen nach Schwefelwasserstoff. An der Luft verbrennt sie nur schwierig. Der Aether- und Schwefelkohlenstoffauszug liefert nach dem Abdampfen die von Smith *Celestialit* (7) genannten Nadeln, welche nach einer mit sehr wenig Material ausgeführten Analyse 76·65 Proc. S, 15·00 Proc. C und 3·00 Proc. H enthalten und nach Smith am besten der Formel $C_4H_8S_5$ entsprechen dürften. Concentrirte Salpetersäure zieht aus dem Meteorgraphit Troilit aus, wie die folgende Analyse des Gelösten zeigt :

S	Fe	Co	Ni	Mg	SiO_2	Summe
35·05	62·21	0·56	0·16	0·30	0·21	98·49.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 67. — (2) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 934. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 410. — (4) Rep. Br. Assoc. 45th meeting, 236. — (5) Sill. Am. J. [3] **11**, 388 u. 433; Chem. News **33**, 196, 204 und 215; Compt. rend. **82**, 1042 und 1507; Ann. Chem. **182**, 113; Ann. chim. phys. [5] **9**, 265. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1309. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1309.

Zurückblieben 55 Proc. eines sehr schwierig verbrennbaren Kohlenstoffs mit 1 Proc. Asche. Bei Oxydationsversuchen mittelst einer Mischung von chlors. Kalium und rauchender Salpetersäure ergab sich für den Meteoritgraphit eine Mittelstellung zwischen Graphit und Kohle. Die Uebereinstimmung der kohligen Bestandtheile der sogenannten Kohlenmeteoriten (Alais, Kold-Bokkeveldt, Kaba und Orgueil) mit diesem Graphit aus dem Meteoriten von Sevier wird durch eine Reihe von Reactionen wahrscheinlich gemacht, und namentlich liefsen sich bei geeigneter Behandlung Celestialitnadeln darstellen. Smith betont die Aehnlichkeit der mineralischen Zusammensetzung auch der Kohlenmeteoriten mit den übrigen und findet in dieser Uebereinstimmung einen Einwurf gegen Meunier's Hypothese (1) verschiedenartiger Bildung. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen wird für ursprünglich gehalten und die Bildung der Meteoriten aus feurigem Flufs gegen Mohr (2) vertheidigt.

A. W. Wright (3) publicirt weitere (4) Analysen der *Gase aus Meteoriten*, welche die früher von Ihm aufgestellten Sätze über das Verhältnifs zwischen Eisen- und Steinmeteoriten im Allgemeinen bestätigen. Der letzte Theil Seiner Arbeit ist einer Vertheidigung Seiner Kometenhypothese gewidmet.

I. *Meteoreisen* : 1. Tazewell County, Tennessee; 2. Shingle Springs, Eldorado County, Californien; 3. Arva, Ungarn; 4. Texas; 5. Dickson County, Tennessee.

II. *Meteorsteine* : 6. Guernsey County, Ohio; 7. Pultusk, Polen; 8. Parnallee, Indien; 9. Weston, Connecticut; 10. Jowa, wiederholt analysirt (5); 11. Kold Bokkeveldt, ein sogenannter Kohlenmeteorit; 12. Endlich wurden aus dem Meteoriten von Jowa durch den Magneten die Eisentheile entfernt und diese (a.), sowie das eisenfreie Pulver (b.) und eisenhaltige Fragmente (c.) vergleichsweise analysirt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1234; f. 1874, 1249. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1308. — (3) Sill. Am. J. [3] **11**, 253 u. **12**, 165. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1312. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1312.

	Temp.	Volumina an Gas überhaupt :	Das Gas enthält in Proc. :				
			CO_2	CO	CH_4	H	N
I. 1.	500°	1·87	18·34	38·45	—	41·51	1·70
	Rothgl.	1·30	7·76	45·75	—	44·76	1·73
	Total	3·17	14·40	41·23	—	42·66	1·71
2.	500°	0·65	19·98	13·52	—	60·92	5·58
	Rothgl.	0·32	1·10	10·39	—	84·40	4·11
	Total	0·97	13·64	12·47	—	68·81	5·08
3.	500°	8·89	18·20	38·72	—	40·62	2·46
	Rothgl.	38·24	11·25	74·59	—	12·84	1·32
	Total	47·13	12·65	67·71	—	18·19	1·54
4.	500°	1·10	9·76	8·43	—	81·81	—
	Rothgl.	0·19	2·18	48·58	—	49·24	—
	Total	1·29	8·59	14·62	—	76·79	—
5.	Total	2·2	13·30	15·30	—	71·40	—
II. 6.	500°	2·06	82·28	2·16	2·26	12·37	0·93
	Rothgl.	0·93	16·79	8·71	1·66	69·43	3·41
	Total	2·99	59·88	4·40	2·05	31·89	1·78
7.	350°	0·99	81·01	1·99	1·73	13·36	1·91
	Rothgl.	0·76	33·97	7·35	6·00	49·99	2·69
	Total	1·75	60·29	4·35	3·61	29·50	2·25
8.	350°	1·56	87·53	1·13	1·22	8·72	1·40
	Rothgl.	1·17	72·43	2·53	3·22	20·03	1·79
	Total	2·63	81·02	1·74	2·08	13·59	1·57
9.	350°	2·69	86·29	1·84	1·19	8·59	2·09
	Rothgl.	0·80	62·18	3·43	3·10	28·16	3·13
	Total	3·49	80·78	2·20	1·63	13·06	2·33
10.	500°	1·04	58·04	4·01	0·0	34·82	3·13
	Rothgl.	1·46	19·16	0·21	0·0	74·49	6·14
	Total	2·5	35·44	1·80	0·0	57·88	4·88
11.	300 bis 350°	7·45	87·34	5·08	5·93	Spur?	1·65
	500°	17·78	95·53	1·32	2·14	0·54 ?	0·47
	Total	25·23	93·11	2·42	3·25	0·38 ?	0·84
12a.	Rothgl.[1])	0·51	38·72		—	59·38	1·90
b.	Rothgl.[1])	0·97	66·96		—	30·96	2·08
c.	Rothgl.[1])	1·87	48·07		—	50·93	1·00.

[1]) Die Temperatur war etwas unter Rothgluth. — 7., 8. und 9. gaben bei hoher Temperatur etwas Wasser ab, das bei 8. und 9. auf Cl reagirte. Ferner enthielt 7. und 8. S, 9. keinen oder doch bedeutend weniger.

Daubrée (1) und N. Story Maskelyne (2) besprechen die *Vertiefungen* (*sogenannten Fingereindrücke*), welche die Oberfläche vieler Meteoriten zeigen. Beide machen auf die ähnlichen Erscheinungen aufmerksam, welche die Oberfläche des unverbrannten Schiefspulvers darbietet, das vor der Mündung grofser Kanonen nach dem Entladen gefunden wird. Beide lassen ferner übereinstimmend den Moment der Entstehung der Fingereindrücke mit dem des Uebergangs der Meteoriten aus dem Weltraum in die Erdamosphäre zusammenfallen. Daubrée schreibt der vor dem Stein comprimirten Luft eine bohrende Wirkung zu, unterstützt durch den verschiedenen Grad der Verbrennlichkeit, den die einzelnen Bestandtheile der Meteoriten besitzen. In diesem Punkte widerspricht Maskelyne der Daubrée'schen Erklärung und führt vielmehr das Auslöchern der Meteoritenoberfläche auf die verschiedene Wärmeleitung der Bestandtheile zurück, welche eine Schmelzung bald befördert, bald verhindert, wobei das geschmolzene Material hinweggerissen wird und die Hohlräume zurückläfst.

J. L. Smith (3) beschreibt *Aragonit* als Incrustation von Meteoreisen, das aus der mexicanischen Wüste stammt, jener Gegend, die sich so überreich an Meteoren erwies, dafs Smith das Gesammtgewicht derselben auf mehr denn 15000 kg schätzt. Einer der Ueberzüge bedeckte 15 qcm eines Meteoriten von 210 kg Gewicht, ein anderer über 200 qcm eines Steines von 275 kg. Sie haften dem Eisen fest an und sind 1 bis 5 mm dick. Eine Analyse ergab :

$CaCO_3$	Fe_2O_3	MgO	X [1]	H_2O	Summe
93·10	1·00	Spur	4·60	1·00	99·70.

[1] Unlöslich.

Da der Untergrund des Fundorts ein kalkreicher ist, so kann über die Herkunft des Ueberzugs ein Zweifel nicht entstehen. —

(1) Compt. rend. 82, 949. — (2) Phil. Mag. [5] 2, 126. — (3) Sill. Am. J. [3] 12, 107; Chem. News 34, 87; Compt. rend. 82, 1505; 83, 74.

Beim Durchschneiden der Meteoreisen wurden kleine, höchstens centimetergroſse Concretionen beobachtet, die sich als ein Troilit herausstellten, welcher von einem Chrommineral theils umrändert, theils durchadert werden. Die schwarze, glänzende, krystallinische Masse enthielt 36·48 Proc. Schwefel neben Chrom, etwa 10 Proc. Eisen und etwas kohlige Substanz. Indem Smith das Eisen auf verunreinigenden Troilit bezieht, hält Er das Uebrige für Chromschwefel mit 62·38 Proc. Cr und 37·62 S und nennt es *Daubréelith*.

F. E. Geinitz (1) giebt eine eingehende Beschreibung des Meteoreisens von *Nenntmannsdorf* (2). Die Analyse lieferte 93·04 Proc. Fe, 6·16 Proc. Ni und 0·22 Proc. P (Summe = 99·42), während Mn, Co und C nicht nachgewiesen werden konnten. Das Anätzen läſst zwar keine Widmannstätten'schen Figuren, wohl aber Knollen nud Körnchen von Troilit hervortreten, welche, vollkommen nickelfrei, aus 63·82 Proc. Fe und 37·36 Proc. S (Summe = 101·18) bestehen. Zwei kleine glänzende Krystalle, die aber, weil nur *eine* Fläche spiegelt, keine Messung zulassen, werden von Geinitz als *Troilitkrystalle* gedeutet. Spec. Gew. des Eisens = 6·21, des Troilits = 3·98. Braunrothe Tröpfchen, welche sich an der Oberfläche ununterbrochen bilden und wohl auch das lästige Abblättern der äuſseren Schicht verursachen, enthalten Chloreisen. Ursprünglich ist dasselbe vermuthlich als Chlorür im Eisen selbst accessorisch enthalten und wandelt sich unter theilweiser Oxydation des Eisens an der Luft in Chlorid um. H. Grotrian (3) knüpft an die letztere Beobachtung die Notiz, daſs Er an einem Stück Eisen von Helgoland, welches in bekannter Weise das Cäment zur Verkittung von Geröllen geliefert hat, eine ganz ähnliche Ausschwitzung von Tropfen und Abblättern der oberflächigen Schichte beobachtete. Das Chlor, das auch hier in den Tropfen sich nachweisen lieſs, entstammt jedenfalls dem Meerwasser.

(1) Jahrb. Min. 1876, 608. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1872, 1194. — (3) Jahrb. Min. 1877, 185.

A. Weisbach (1) beschreibt das von A. Breithaupt (2) aufgefundene Meteoreisen von *Rittersgrün*, Sachsen, wiederholt. Die kleinere Hälfte des ursprünglich im Mittel 0·4 m messenden und 86·5 kg wiegenden Steines wurde zertrümmert, während noch jetzt ein zusammenhängender Block von 55 kg in der Freiberger Sammlung vorhanden ist. Dem Volumen nach besteht der Stein, dessen mittleres spec. Gew. = 4·29 ist, aus 30 Proc. Eisen und 70 Proc. brauner Masse, die aus hypersthenähnlichem Bronzit (ursprünglich für Olivin gehalten), Troilit (oder Magnetkies), wenig Schreibersit und Maskelyne's Asmanit (3) besteht. Das Eisen zeigt die Widmannstätten-schen Figuren besonders gut.

J. L. Smith (4) analysirte einen am 25. März 1865 unter 43°30′ nördl. Breite und 91°10′ westlicher Länge in Vernon County, Wisconsin, gefallenen Meteorstein, den Er nach dem Entdecker *Claywater*meteorit nennt. Im Ganzen wurden zwei Fragmente gefunden im ungefähren Gewicht von 1·5 kg, welche nach ihren Contouren auf einen Stein von etwa 30 cm Durchmesser schliefsen lassen. Die äufserliche Aehnlichkeit, welche dieser neue Meteorit mit dem 1861 bei Menow, Mecklenburg (5), gefallenen zeigte, bestimmte Smith, auch diesen zu analysiren, wobei sich eine beinahe vollkommene Identität beider herausstellte.

	Claywater	Menow
Silicate	78·33	77·76
Metallische Bestandtheile	17·07	18·00
Troilit	4·60	4·24
	100	100.
Von den Silicaten löslich	47·20	48·70
" " " unlöslich	52·80	51·30
	100	100.

(1) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 934. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 1128. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1873, 1250; f. 1871, 1237; f. 1869, 1298. — (4) Sill. Am. J. [3] **13**, 207; Jahrb. Min. 1877, 410. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1862, 825. Smith schreibt irrthümlich „Meno". Der Referent.

Die Silicate (lösliche und unlösliche) enthielten :

	SiO_2	Fe_2O_3 Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Summe
Claywater	44·98	21·95	29·30	1·80	1·32	99·85
Menow	44·70	22·26	28·97	1·85	1·20	98·98.

Die metallischen Bestandtheile bestehen aus :

	Fe	Ni	Co	Cu P	Spec. Gew.[1]
Claywater	92·15	7·37	0·28	Spuren	3·66
Menow	91·86	7·58	0·13	„	3·65

[1]) der Steine.

Die Silicate des Claywatersteines wurden auch getrennt, als lösliche und unlösliche, analysirt und ergaben :

	SiO_2	FeO	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	Summe
Löslich	32·55	30·40	Spur	35·80	—	0·60	99·35
Unlöslich	57·41	9·50	4·00	22·80	3·70	2·01	99·42.

Die nähere Zusammensetzung des Claywatermeteoriten berechnet sich nach diesen Daten zu 41·35 Proc. Bronzit (wahrscheinlich mit etwas Anorthit), 36·98 Proc. Olivin, 17·07 Proc. Nickeleisen, 4·60 Proc. Troilit.

B. S. Burton (1) untersuchte ein Meteoreisen von *Duel Hill, Madison County,* Nordcarolina. Es wurde im August 1873 gefunden und hatte offenbar zur Fundirung einer Einfriedigung gedient. Das vorliegende Fragment, von dem etwa 2 kg schon abgeschlagen sein mochten, wog noch 9·5 kg und maſs 22·5 zu 16 zu 9 cm. An verschiedenen Stellen der Oberfläche, welche die Widmannstätten'schen Figuren nur undeutlich zeigte, beobachtete man kleine Tröpfchen von Eisenchlorid. In Salzsäure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich, hinterläſst es einen nur sehr geringen, auf SiO_2, Fe, Cr, Ni und P reagirenden Rückstand. Die Lösung enthielt :

Fe	Ni	Co	P	Cu	X[1])	Summe	Spec. Gew.
94·24	5·17	0·37	0·14	Spur	0·15	100·07	7·46.

[1]) Rückstand.

(1) Sill. Am. J. [3] **12**, 439.

G. Hinrichs (1) liefert eine zweite Analyse des *Jowa*-meteoriten (2) :

	Fe	Ni	S	FeO	MgO	CaO	SiO_2	Summe
Troilit	1·1	—	0·7	—	—	—	—	1·8
Olivin	—	—	—	15·2	17·5	0·6	19·6	52·9
Hypersthen	—	—	—	8·8	9·7	2·2	24·2	44·9
Nickeleisen	6·6	0·9	—	—	—	—	—	7·5
Summe	7·7	0·9	0·7	24·0	27·2	2·8	43 8	107·1.

Auch G. W. Gümbel (3) giebt eine weitere Beschreibung desselben Meteoriten.

Nach C. U. Shepard (4) wurde bei Waconda, Kansas, ein Meteorstein gefunden, der, etwa zur Hälfte noch erhalten, gegen 25 kg wiegt. In einer weifsen Masse liegen deutliche Augite und Olivine. Eine partielle Analyse ergab 5·66 Proc. Nickeleisen und 1·34 Proc. Troilit. Von den Silicaten löste sich etwa die Hälfte in Säure und reagirte auf MgO und FeO. Spec. Gew. eines Stückes mit Kruste = 3·810, eines solchen ohne Kruste = 3·58.

C. Rammelsberg (5) übersetzt und commentirt eine Arbeit K. J. V. Steenstrup's (6) über das Eisen von *Grönland* (7). Ein mehrmaliger Besuch des Fundorts lehrte Letzterem, dafs das Eisen nicht einem Gange, sondern einem Basaltlager entstamme, und dafs die von Nauckhoff (8) als Eukrite bestimmten Gesteine nichts als local abgeänderte Basalte seien, wie sich denn auch ihr Feldspath als unzersetzlich erwies, also kein Anorthit sein kann. Steenstrup fand ferner auf Haarspalten des Basalts Eisen in Dendritenform und wies auch in einem Basalte, entfernt vom bisherigen Fundorte, Eisen nach, das auf Kupfer, Kobalt und Nickel reagirte. So würden von allen Merkmalen der Meteore für das grönländische Vorkommen

(1) Am. Chemist 7, 191. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1875, 1311. — (3) Im Ausz. Jahrb. Min. 1876, 440. — (4) Sill. Am. J. [3] 11, 473. — (5) Zeitschr. geol. Ges. 28, 225. — (6) Im Ausz. Jahrb. Min. 1877, 91. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1871, 1240; f. 1873, 1252; f. 1874, 1346. — (8) Vgl. Jahresber. f. 1874, 1346.

nur die Widmannstätten'schen Figuren übrig bleiben, deren Beweiskraft, als einer bloſsen Structurfolge, Steenstrup schon deshalb bezweifelt, weil sie sich nicht an allen Meteoreisen hervorbringen lassen. Steenstrup behauptet deshalb auf das Entschiedenste, daſs es sich um *tellurisches* Eisen handele, läſst aber die Frage offen, ob es mit dem Basalt bereits fertig gebildet aufgestiegen sei, oder sich durch Reductionsprocesse erst nach dem Erstarren des Basalts gebildet habe : „vielleicht hat beides stattgefunden." Rammelsberg schlieſst eine Discussion aller bisher veröffentlichten Untersuchungen und Beurtheilungen des fraglichen Eisens an und bestätigt, daſs Steenstrup's Untersuchungen „in hohem Grade geeignet sind, die meteorische Natur des Eisens in Zweifel zu stellen."

E. Guignet und G. Ozorio de Almeida (1) beschreiben ein Eisen von *San Francisco*, Provinz Santa Catharina, Brasilien. Dasselbe zeigt beim Anätzen die Widmannstätten'schen Figuren in groſser Vollkommenheit und enthält neben Eisen kein Chrom, Kobalt, Mangan oder Kupfer, sondern nur Nickel, dieses aber in dem auffallend hohen Procentsatz von 36. Daubrée (2) macht auf die Wichtigkeit des Fundes aufmerksam : soll es sich doch auch hier nach den Angaben des Finders, des Ingenieur A. Rebouças, um ein Lager, also um tellurisches Eisen handeln.

(1) Compt. rend. 82, 917. — (2) Compt. rend. 82, 918.

Berichtigungen.

Register zu den Jahresber. 1857 bis 1866 :

S. 471 links Z. 2 v. u. statt 444 lies 744.

Im Jahresber. f. 1872 :

S. 1199 Z. 7 v. u. statt Darado lies Dorado.

S. 1226 linke Spalte Z. 24 v. u. statt Untchy lies Untchj.

Im Jahresber. f. 1873 :

S. 1214 Anmerk. (2) statt Min. Mitth. 1873, 70 lies Zeitschr. geol. Ges. 25, 286.

S. 1242 Z. 4 v. u. statt Conserven lies Conferven.

S. 1258 linke Spalte Z. 4 v. u. statt Stahlstein lies Strahlstein.

S. 1259 rechte Spalte Z. 21 v. u. statt Pirolit lies Tirolit.

Im Jahresber. f. 1875 :

S. 101 Z. 10 v. u. statt Wasserstoff lies Sauerstoff.

S. 102 Z. 2 v. o. statt Kali's lies Kaliums.

S. 712 Z. 13 v. o. statt Knapp lies Kopp.

S. 1283 Z. 12 v. o. statt Exahationen lies Exhalationen.

S. 1290 Z. 1 v. o. statt Birrisborn lies Birresborn.

S. 1324 links Z. 21 v. o. statt Turner lies Tunner.

Im Jahresber. f. 1876 :

S. 68 bis 74 Marginaltitel statt Gasen lies Flüssigkeiten.

S. 81 Z. 7 v. u. statt ist lies wäre.

S. 120 Z. 6 v. o. schalte zwischen Elektricität und größerer das Wort „ein“ ein.

S. 182 sind in der Abhandlung von Berthelot alte Formeln gebraucht.

S. 194 Z. 13 v. o. statt Biammoniumtrisulfat lies Diammoniumtrisulfat.

S. 238 Z. 6 v. o. statt von lies nach.

S. 255 Z. 1 v. o. statt Carnelly lies Carnelley.

S. 342 Marginaltitel statt Propylbromür lies Propylenbromür.

S. 361 Z. 15 v. o. statt $(CH_2)_2$ lies $(CH)_2$.

S. 379 Anm. (1) statt S. 376 lies S. 7.

S. 419 Z. 17 v. o. statt Phtalsäure lies Terephtalsäure.

S. 434 Z. 16 v. u. statt circulapolarisirend lies circularpolarisirend.

S. 452 Z. 1 v. o. statt —10 lies — 10°.

S. 454 Z. 13 v. o. statt des lies das.

S. 456 Z. 15 v. o. statt Fucalyptus lies Eucalyptus.

S. 474 Marginaltitel statt Chloraldehydrat lies Chloralhydrat.

S. 503 Z. 10 v. o. statt Mongolfier lies Montgolfier.

S. 684 Z. 8 u. 9 v. o. statt Aethyamin lies Aethylamin.

S. 692 u. 693 Marginaltitel statt Amide lies Amine.

S. 750 Z. 7 v. u. statt sals. lies salzs.

S. 753 Marginaltitel statt gegen lies und.

S. 822 lies statt 322.

S. 871 Z. 6 v. o. statt Falk lies Falck.

S. 937 Z. 9 v. o. statt Chlologlycolsäure lies Chologlycolsäure.

S. 951 Z. 12 v. u. statt Nefrocymase lies Nefrozymase.

S. 1027 Z. 7 v. u. statt Datorin lies Daturin.

S. 1031 Z. 14 v. u. statt Aconitins lies Aconitums und statt Aconitus lies Aconitum.

S. 1038 Z. 9 v. o. statt da Fuchsin eine farblose Orseille, jener eine violette lies da Fuchsin eine farblose, Orseille eine violette.

S. 1049 Z. 6 v. o. statt Winckler lies Winkler.

S. 1095 Z. 9 v. o. statt Beranger lies Berenger.

S. 1150 Z. 12 v. o. statt Bethge lies Bethke.



Autorenregister.



Sachregister.

Aeq	bedeutet	Aequivalent.	Nachw.	bedeutet	Nachweisung.
Anal.	"	Analyse.	Prüf.	"	Prüfung.
Anw.	"	Anwendung.	Pseudom.	"	Pseudomorphose.
Atomw.	"	Atomwärme.	Scheid.	"	Scheidung.
Best.	"	Bestimmung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Bestandth.	"	Bestandtheil.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Bild.	"	Bildung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
chem	"	chemisch.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. V.	"	specifisches Volum.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Darst.	"	Darstellung.	therm.	"	thermisch.
Eig.	"	Eigenschaften.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Einw.	"	Einwirkung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Erf.	"	Erfindung.	Unters.	"	Untersuchung.
Erk.	"	Erkennung.	Verb.	"	Verbindung.
Erstp.	"	Erstarrungspunkt.	Verh.	"	Verhalten.
Gewg.	"	Gewinnung.	volumetr.	"	volumetrisch.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Wirk.	"	Wirkung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.	Zus.	"	Zusammensetzung.

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders, die Haloïdverbindungen organischer Radicale bei letzteren.

